Série : DI
N° D'ORDRE : 52
N° d'enregistrement au C.N.R.S.
A. O. 5082

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE

DOCTEUR - INGÉNIEUR

PAR

Henri GILLET
Licencié-ès-Sciences Ingénieur-Chimiste E.N.S.C.C.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES DIHYDROXYANTHRAQUINONES-9, 10.
DISSOCIATION ET STRUCTURE EN SOLUTION

Soutenue le 16 décembre 1970 devant la commission d'examen

Melle M. L. DONDON : *Président*

M. J. LEMAIRE
M. C. TISSIER } *Membres du Jury*

Série : DI
N° D'ORDRE : 52
N° d'enregistrement au C.N.R.S.
A. O. 5082

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE

DOCTEUR - INGÉNIEUR

PAR

Henri GILLET
Licencié-ès-Sciences Ingénieur-Chimiste E.N.S.C.C.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES DIHYDROXYANTHRAQUINONES-9, 10.
DISSOCIATION ET STRUCTURE EN SOLUTION

Soutenue le 16 décembre 1970 devant la commission d'examen

Melle M. L. DONDON : *Président*

M. J. LEMAIRE
M. C. TISSIER } *Membres du Jury*

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE de CLERMONT
Faculté des Sciences

DOYEN : M. KOHLMULLER Robert
ASSESSEUR : M. CHADEYRAS Marcel

PROFESSEURS

M. RAMBAUD René	Chimie
M. Blanc Eugène	Mathématiques Pures
M. ROQUES Maurice	Géologie
M. LAPADU-HARGUES	Minéralogie
M. LUTZ Hubert	Biologie Animale
M. RAOULT Gaston	Physique
M. CHAMPAGNAT Paul	Physiologie Végétale
M. DUPLESSIS-KERGOMARD Alain	Chimie
M. AVAN Jean-Louis	Physique Expérimentale
Mme HENNEQUIN Françoise	Mathématiques Pures
Melle BERTHET Ginette	Physique
M. LOISEAU Jean	Botanique
M. COMBE René	Physique
M. DE PUYTORAC Pierre	Zoologie
Mme AVAN Madeleine	Physique
Melle DONDON Marie-Louise	Chimie Physique
M. DELOST Paul	Physiologie Animale
M. VIALLARD André	Chimie
M. KOHLMULLER Robert	Chimie Minérale
M. GUILLAUME Marcel	Algèbre
M. COMBE Jean	Physique
M. HENNEQUIN Paul	Mathématiques Appliquées
M. L'HERITIER Philippe	Génétique
M. VESSIERE Roger	Chimie Organique
M. BAILLAUD Lucien	Botanique
M. JOYON Louis	Zoologie I.U.T.
M. BERNARD Maurice	Physique

PROFESSEUR ASSOCIE

M. ROCCOS Pantelis	Mathématiques Pures

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. PETERLONGO Jean-Marc	Géologie
M. BATHIER Marcel	Physique
Melle DUCHER Suzanne	Chimie
M. FALGAS Maurice	Mathématiques Pures
M. ROCHE Jean	Physique I.U.T.
M. MARTINET Pierre	Chimie
M. MAISONNEUVE Jacques	Géologie
M. CAPESTAN Michel	Chimie
M. LENOIR Marcel	Mathématiques Pures
M. THOMAS Jean	Physique
M. ISABELLE Didier	Physique
M. CAUBERE Paul	Chimie
M. SOULAGE René	Géophysique Générale
M. COURDUROUX Jean-Claude	Botanique

MAITRES DE CONFERENCES

M. DUFAURE Jean-Pierre	Zoologie
M. BADRIKIAN Albert	Mathématiques Appliquées
M. GRAIN Jean	Zoologie
Mme BESSERRE Anne-Marie	Mathématiques Pures
M. JEAN Claude	Physiologie Animale
M. LE THAN PHONG	Mathématiques Pures
M. MIGNOT Jean-Pierre	Zoologie
M. VELLEY Georges	Psycho-Physiologie
M. COUSSEINS Jean-Claude	Chimie
M. LEMAIRE Jacques	Chimie
M. CHADEYRAS Marcel	Mathématiques Pures
M. BOILLAT Guy	Mathématiques Pures
M. CADORET Robert	Physique
M. LE MEN François	Physique
M. GAGNY Claude	Géologie
M. LEVY Philippe	Génie Electrique I.U.T. MONTLUCON
M. PRORIOL Joseph	Génie Mécanique I.U.T. MONTLUCON
M. ROCHE Guy	Génie Electrique I.U.T. MONTLUCON
M. GUILLOT Albert	Biologie Appliquée I.U.T. CLERMONT
M. FANGUIN René	Physique I.U.T.
M. NIGOND Jacques	Agronomie I.U.T. CLERMONT
M. LARPENT Jean-Paul	Microbiologie Appliquée C.U.S.T.
M. BESSERRE Daniel	Spectroscopie C.U.S.T.
M. ACKERMANN Patrick	Electronique-Automatique C.U.S.T.
M. LHOMME Jean	Chimie des Substances naturelles C.U.S.T.
M. AUSLENDER Alfred	Mathématiques Appliquées.

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M. COFFI N'KETSIA Barben Jean	Mathématiques Pures
M. LETAC Gérard	Mathématiques et Informatique I.U.T. CLERMONT

MAITRE DE CONFERENCES ASSOCIE

Mme PAVEL Liliane	Mathématiques I.U.T. CLERMONT

ATTACHEE PRINCIPALE

Mme CHOPART Marie-Louise

En nous accueillant dans le Laboratoire de Chimie Générale, Mademoiselle M.L.DONDON nous a permis de mener à bien cette étude; qu'elle veuille bien trouver ici un témoignage de notre profonde gratitude.

Nous remercions bien vivement Monsieur le Professeur J.LEMAIRE d'avoir accepté d'examiner ce travail et de participer au jury.

Nous tenons à remercier aussi, très sincèrement, Monsieur C.TISSIER d'avoir lu et critiqué ce mémoire et de bien vouloir faire partie du jury.

Nous remercions également tous nos camarades de la Faculté avec qui nous avons eu le plaisir de collaborer et en particulier ceux du Laboratoire de Chimie Générale.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548424_0004

S O M M A I R E

-:-:-:-:-:-:-

Pages

NOTATIONS 1

INTRODUCTION 3

CHAPITRE I .- La dissociation des acides en solution 7

I - GENERALITES 8

II - SOLVATATION 12

1) notion de transfert protonique 13

2) grandeurs de transfert 14

a/ détermination des facteurs de transfert des molécules d'acide 15

b/ détermination des facteurs de transfert des ions 15

III - HOMOCONJUGAISON 16

CHAPITRE II .- Dissociation acide des dihydroxyanthraquinones-9,10 en milieu aqueux 20

I - GENERALITES 21

II - PRINCIPE DE LA METHODE UTILISEE ET RESULTATS 22

CHAPITRE III .- Dissociation acide des dihydroxyanthraquinones-9,10 dans le diméthylsulfoxyde anhydre 40

I - LE SOLVANT DIMETHYLSULFOXYDE (DMSO) 41

II - ETUDE GENERALE DE LA DISSOCIATION DES ACIDES ET DES BASES DANS LE DMSO 43

III - ETUDE DE LA DISSOCIATION DES DIHYDROXYANTHRAQUINONES-9,10 DANS LE DMSO 43

1) description de la méthode de détermination des constantes de dissociation 44

2) résultats 50

CHAPITRE IV .- Comparaison entre la dissociation des dihydroxyanthraquinones-9,10 dans l'eau et dans le DMSO 59

I - CONSTANTES DE DISSOCIATION 60

II INDICES D'ACIDITE 62

III FACTEURS DE TRANSFERT. SOLVATATION 64

CHAPITRE V .- Etude des dihydroxyanthraquinones-9,10 par spectrophotométrie d'absorption dans l'infrarouge 67

CHAPITRE VI .- Etude des dihydroxyanthraquinones-9,10 par spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible 75

I - TRANSITIONS ELECTRONIQUES DANS L'ANTHRAQUINONE-9,10 76

II - TRANSITIONS ELECTRONIQUES DANS LES DH-n,n'An 78

CHAPITRE VII .- Etude des chélates cuivriques 88

I - GENERALITES 89

II - ETUDE DES CHELATES EN SOLUTION DANS LE DIMETHYLSULFOXIDE PAR SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION DANS LE VISIBLE 90

1) étude qualitative 92

2) détermination des constantes de stabilité des chélates 99

CHAPITRE VIII .- Partie expérimentale 105

I - PRODUITS 106

II - APPAREILS 107

III - TECHNIQUES UTILISEES 108

1) détermination des constantes de dissociation dans l'eau 108

2) détermination des constantes de dissociation dans le DMSO 110

3) solubilités dans le DMSO 112

4) étude infrarouge 112

5) étude des chélates cuivriques 112

CONCLUSION .- 113

BIBLIOGRAPHIE .- 116

N O T A T I O N S

Nous utiliserons les notations préconisées et discutées par MOREL (1), notations dont nous rappelons ici l'essentiel.

Place des indices et des exposants

$^{4}A_{1}^{3}$ (2)

Position 1 Nature de la réaction étudiée

par exemple d : dissociation

i : ionisation

t : transfert

solv : solvatation

On peut également mettre en position 1 l'espèce concernée lorsque son symbole n'est pas trop encombrant.

Position 2 Symbole de l'espèce concernée

Position 3 Etat de référence

Position 4 Solvant

Notations utilisées

a_i : activité de l'espèce i.

c_i : concentration de l'espèce i dans l'échelle molaire.

c_i^* : concentration analytique de l'espèce i dans l'échelle molaire.

y_i : facteur d'activité dans l'échelle molaire.

α_i : degré de dissociation de l'espèce i.

log u : logarithme à base 10 de u.

Log u : logarithme népérien de u.

pH : $-\log a_{H^+}$.

pK : $-\log K$.

z_+ , z_- : nombre de charges du cation et de l'anion.

r_+ , r_- : rayon des ions

I : Force ionique de la solution.

$\ominus$ en exposant : Etat de référence solution infiniment diluée.

μ_i : Potentiel chimique de l'espèce i à pression et température constante.

$g_+(i)$: Facteur de transfert de l'espèce i.

A : Constante de la loi limite de DEBYE et HUCKEL.

B : Coefficient du paramètre de dimension de l'ion.

$\mathring{a}$: Paramètre ajustable assimilable à la distance minimum d'approche des ions.

b : Constante dépendant du soluté dans la loi de DEBYE et HUCKEL.

$\mathcal{D}$: Constante diélectrique du solvant.

e : Charge élémentaire $1,602.10^{-19}$C.

k : Constante de BOLTZMANN $1,380.10^{-16}$ erg.deg^{-1}.

N : Nombre d'AVOGADRO $6,023.10^{23}$ mole^{-1}.

T : Température absolue.

χ : Conductivité exprimée en $\Omega^{-1}.cm^{-1}$.

$\mathcal{F}$: Faraday.

$\mathcal{S}$: Solubilité dans l'échelle molaire.

D : Densité optique.

ε_i : Coefficient d'extinction molaire de l'espèce i.

ν : Nombre d'ondes exprimé en cm^{-1}.

λ : Longueur d'onde exprimée en nm.

β : Constante de stabilité.

I N T R O D U C T I O N

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

Les dihydroxyanthraquinones-9,10 sont connues depuis longtemps, soit comme colorants (alizarine) ou matières premières pour colorants, soit comme réactifs organiques en analyse minérale qualitative et quantitative (L1).

Ces produits avaient été retenus initialement pour une étude de leurs chélates métalliques, étude qui s'est avérée peu fructueuse en milieu aqueux et en milieu hydroorganique. Nous avons donc été amené à nous intéresser à ces produits sous un autre angle : leur structure et leurs interactions avec les solvants.

Le travail présenté ici a porté sur les cinq isomères suivants :

Dihydroxy-1,2 anthraquinone-9,10 (Alizarine) que nous désignerons par la suite à l'aide du symbole DH-1,2 An.

Dihydroxy-1,4 anthraquinone-9,10 (Quinizarine), DH-1,4 An.

Dihydroxy-1,5 anthraquinone-9,10 (Anthrarufine), DH-1,5 An.

Dihydroxy-1,8 anthraquinone-9,10 (Chrysazine), DH-1,8 An.

Dihydroxy-2,6 anthraquinone-9,10 (Acide anthraflavique), DH-2,6 An.

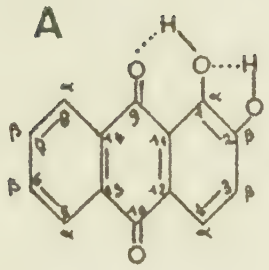
Pour chacun de ces produits, il y a plusieurs formes possibles, différant par la répartition des électrons. Pour les produits que nous avons étudiés dans le présent travail nous pouvons envisager les formes représentées sur la Figure 1 dont l'énumération n'est pas restrictive. Les formes A correspondent à une quinone méso (anthraquinone-9,10), les autres possèdent la structure de dicétones conjuguées sauf dans la forme B de l'isomère DH-1,4 An où nous avons une structure de quinone vraie (anthraquinone-1,4).

On trouve dans quelques cas des preuves chimiques à l'appui des différentes formes (2). Considérons l'exemple du dérivé DH-1,4 An. Son obtention par condensation de l'hydroquinone et de l'anhydride phtalique (3) conduit tout naturellement à lui attribuer la structure A de même que sa méthylation (4) et l'action du bromure de phényl-magnésium (5,6). La synthèse de cette même quinizarine par condensation du dihydroxy-1,4 naphtalène et de l'anhydride maléïque (4)

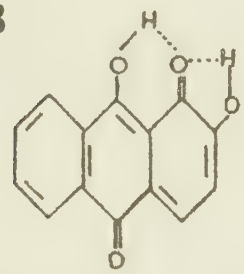
Dihydroxyanthraquinones - 9, 10
Différentes formes possibles

DH-1,2 An (Alizarine)

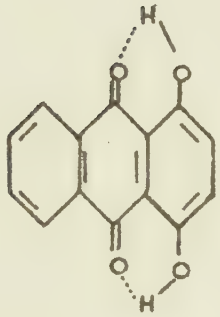
A

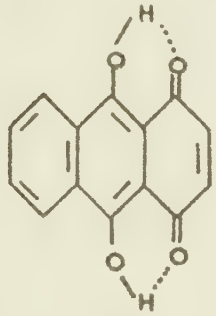


B

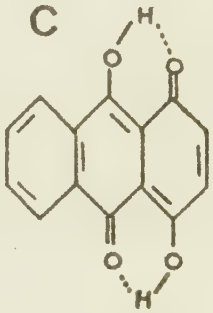


DH-1,4 An (Quinizarine)

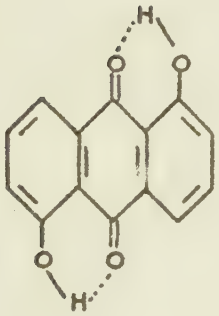


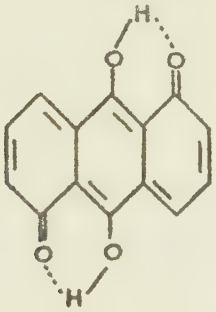


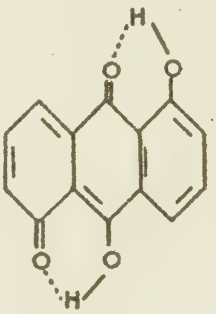
C



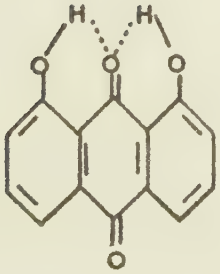
DH-1,5 An (Anthrarufine)

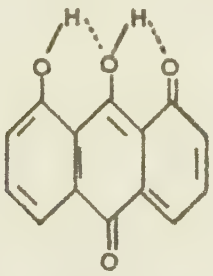




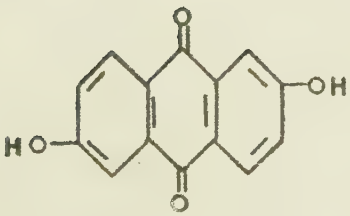


DH-1,8 An (Chrysazine)





DH-2,6 An (Acide Anthraflavique)



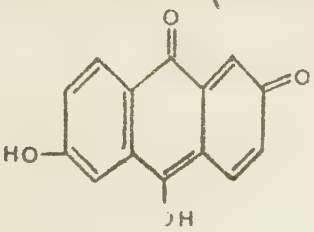


Figure 1

ainsi que le produit résultant de l'action des amines aromatiques (4) constituent un argument en faveur de la structure B. Enfin la forme C a été proposée par GREEN (7, 8) pour expliquer l'action du chlorure de thionyle qui conduit à la chloro-10 hydroxy-1 anthraquinone-4,9.

Dans un milieu donné, on peut envisager pour chaque dihydroxy anthraquinone-9,10 l'existence d'un hybride de résonance ou d'un équilibre entre plusieurs formes tautomères.

D'autre part, quelle que soit la forme existante, la présence dans une même molécule de groupements carbonyle protophiles et de groupements hydroxyle protogènes laisse prévoir des chélations, lorsque les positions respectives de ces groupements le permettent. Dans le cas où un hydroxyle se trouve en position α par rapport à un carbonyle, il y a possibilité de chélation. Au contraire, si l'hydroxyle est en position β, la chélation avec le carbonyle est impossible et ne peut avoir lieu qu'avec l'oxygène d'un hydroxyle adjacent, s'il en existe un.

Dans le cas général, un hydroxyle en β ne peut donner que des liaisons intermoléculaires, soit avec une autre molécule de produit, soit avec le solvant si celui-ci présente des groupements protophiles.

On peut aussi, en remplaçant les hydrogènes des hydroxyles par des atomes d'un métal, le cuivre par exemple, obtenir des chélates métalliques.

Dans le but d'apporter une contribution à l'étude des dihydroxyanthraquinones-9,10 nous avons soumis ces produits à quatre sortes d'investigation :

- Etude de l'acidité des hydrogènes des hydroxyles en milieu aqueux et en milieu diméthylsulfoxyde anhydre.
- Etude des spectres d'absorption U.V. et visible de ces produits dans divers solvants protiques et aprotiques.
- Etude par spectrographie d'absorption I.R. de ces produits en solution et à l'état solide.
- Etude des chélates cuivriques en milieu diméthylsulfoxyde anhydre.

C H A P I T R E I

-:-:-:-:-:-:-:-:-

LA DISSOCIATION DES ACIDES EN SOLUTION

- GENERALITES .-

Soit un acide faible HA mis en solution dans un solvant S, l'action de ce dernier peut être considérée comme se faisant en deux étapes (L2, L3) :

1°) L'ionisation de la liaison H-A

$$H\text{-}A + nS \rightleftarrows H^+A^-, nS$$

La paire d'ions H^+A^- est accompagnée d'un certain nombre de molécules de solvant. La constante relative à cet équilibre est la constante d'ionisation

$$K_i = \frac{a_{H^+A^-}}{a_{HA}} \qquad (1 - 1)$$

La liaison H-A peut toujours être considérée comme préalablement polarisée : $H^{\delta+}$— $A^{\delta-}$. Les solvants donneurs d'électrons en favoriseront l'ionisation par leur action sur le $H^{\delta+}$:

tandis que les solvants accepteurs d'électrons en favoriseront l'ionisation par leur action sur le pôle $A^{\delta-}$:

2°) La dissociation ionique

$$H^+A^-, nS + mS \rightleftarrows H^+, pS + A^-, qS$$

avec $n + m = p + q$

Les ions sont solvatés par des molécules de solvant. La constante de dissociation ionique est :

$$K_d = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{H^+A^-}} \qquad (1 - 2)$$

La constante globale de dissociation de l'acide est alors :

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA} + a_{H^+A^-}} = \frac{K_i \cdot K_d}{1 + K_i} \qquad (1 - 3)$$

Une théorie due à BJERRUM permet de calculer la valeur de la constante de dissociation d'une paire d'ions en fonction de la constante diélectrique du milieu (pratiquement celle du solvant seul) et de la distance minimum d'approche des deux ions solvatés constituant la paire d'ions, c'est-à-dire la somme des rayons des ions solvatés. Une relation plus simple due à DENISON et RAMSEY (9) et GILKERSON (10) s'écrit :

$$pK_d = pK_o + \frac{0,43.Ne^2}{RT} \cdot \frac{z_+ \cdot z_-}{r_+ + r_-} \cdot \frac{1}{\mathfrak{D}} \qquad (1 - 4)$$

où pK_o est une constante, le plus souvent négligée, les autres symboles ayant leur signification habituelle.

En général, pour les solvants de faible constante diélectrique ($\mathfrak{D}$ < 15 environ) la dissociation ionique est négligeable, la plupart des ions formés existant sous forme de paires d'ions. Pour les solvants de forte constante diélectrique ($\mathfrak{D}$ > 40 environ) la dissociation ionique est pratiquement totale et il n'existe pas de paire d'ions à moins qu'il ne se forme entre les ions de signes opposés des interactions plus fortes que des interactions électrostatiques (complexes). Enfin, dans les solvants de constante diélectrique intermédiaire, la dissociation ionique est plus ou moins importante et dépend de la nature des ions et de celle du solvant considéré . Les ions de taille réduite ont en général une tendance plus marquée que les ions volumineux à rester groupés sous forme de paires d'ions dans ces solvants. Cependant des mesures de conductance montrent que la dissociation des paires d'ions entre en ligne de compte même pour des solvants du deuxième type malgré la valeur élevée de leur constante diélectrique. D'autre part, on constate que le pouvoir donneur d'électrons (mesuré par R.M.N.), c'est-à-dire le pouvoir ionisant, et la constante diélectrique, c'est-à-dire le pouvoir dissociant, ne vont pas de pair. L'hexaméthylphosphotriamide, par exemple, est un solvant très ionisant et très peu dissociant (11).

Dans les milieux dissociants, on peut considérer que la concentration des paires d'ions est totalement négligeable devant celle des ions. Il faut cependant noter que l'adoption de cette hypothèse ne constitue parfois qu'une première approximation pour l'étude des équilibres.

A l'équilibre :

$$HA \rightleftarrows A^- + H^+$$

où HA, A^- et H^+ symbolisent la molécule et les ions solvatés, se superposent dans certains milieux des équilibres d'association du type :

$$(HA)_{n-1}\ A^- + HA \rightleftarrows (HA)_n\ A^-$$

Dans la plupart des cas seule l'association avec une molécule d'acide doit être prise en considération. Les constantes d'équilibre sont donc :

$$K_a = \frac{a_{A^-} \cdot a_{H^+}}{a_{HA}} = \frac{c_{A^-} \cdot a_{H^+}}{c_{HA}} \cdot \frac{y_{A^-}}{y_{HA}} \qquad (1 - 5)$$

$$K_h = \frac{a_{HA_2^-}}{a_{A^-} \cdot a_{HA}} = \frac{c_{HA_2^-}}{c_{A^-} \cdot c_{HA}} \cdot \frac{y_{HA_2^-}}{y_{A^-} \cdot y_{HA}} \qquad (1 - 6)$$

La première est appelée constante de dissociation, la seconde constante d'homoconjugaison.

De l'expression de K_a on tire :

$$pK_a = pH - \log \frac{c_{A^-}}{c_{HA}} - \log \frac{y_{A^-}}{y_{HA}} \qquad (1 - 7)$$

$$c_{A^-} = \alpha_{BA}\ c^*_{BA} + c_{H^+} \qquad (1 - 8)$$

$$c_{HA} = c^*_{HA} - c_{H^+} \qquad (1 - 9)$$

BA est un sel de l'acide HA.

Si K_h est négligeable, l'expression (1 - 7) devient :

$$pK_a = pH - \log \frac{\alpha_{BA}\ c^*_{BA} + c_{H^+}}{c^*_{HA} - c_{H^+}} - \log \frac{y_{A^-}}{y_{HA}} \qquad (1 - 10)$$

Dans le cas d'un acide faible, qui seul nous intéresse dans ce travail

$$c_{H^+} \ll \alpha_{BA}\ c^*_{BA} \qquad \text{et} \qquad c_{H^+} \ll c^*_{HA}$$

la formule (I - 10) devient :

$$pK_a = pH - \log \frac{\alpha_{BA}\ c^*_{BA}}{c^*_{HA}} - \log \frac{y_{A^-}}{y_{HA}} \qquad (I - 11)$$

Dans le cas d'un acide cationique, la formule devient :

$$pK_a = pH - \log \frac{c^*_B}{\alpha_{BHX}\ c^*_{BHX}} - \log \frac{y_B}{y_{BH^+}} \qquad (I - 12)$$

HX étant un acide fort.

Les facteurs d'activité peuvent être calculés par la loi de DEBYE et HÜCKEL :

$$\log y_i = - \frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B\mathring{a} \sqrt{I}} + b\ I \qquad (I - 13)$$

A et B sont des constantes dépendant du solvant

$$A = \frac{e^3}{2{,}303\ (\mathcal{D} kT)^{3/2}} \sqrt{\frac{2\ \pi\ N}{1000}} \qquad (I - 14)$$

et $$B = \sqrt{\frac{8\ \pi\ Ne^2}{1000\,\mathcal{D}\,kT}} \qquad (I - 15)$$

I est la force ionique de la solution :

$$I = \frac{1}{2} \Sigma\ c_i\ z_i^2 \qquad (I - 16)$$

$\mathring{a}$, appelé distance minimum d'approche des ions, est un paramètre ajustable.

b est aussi un paramètre ajustable dont la valeur dépend de l'ion et du solvant. Pour des forces ioniques inférieures à 0,1, le terme b I est en général assez petit pour être négligé.

D'autre part, le facteur d'activité d'une molécule est en général pris égal à l'unité en solution diluée.

I - SOLVATATION .-

Nous avons vu précédemment l'importance de l'influence de la solvatation sur la dissociation des acides. Par solvatation nous entendons ici l'ensemble des interactions énergétiques entre solvant et soluté quelle que soit la nature de ces interactions : électrostatiques, forces de dispersion, formation de complexes, solvatation chimique ou physique. Parmi ces interactions, quatre sont fortes, ce sont : les interactions ion-dipôle et dipôle-dipôle, les liaisons hydrogène et la formation de complexes π.

L'étude de la solvatation amène le classement des solvants en solvants dipolaires aprotiques et en solvants protiques (11,12,13, 14,L4). Les premiers sont des solvants ne disposant pas d'atome d'hydrogène susceptible de participer à une liaison hydrogène avec des molécules ou des ions dissous.

Les composés ioniques sont souvent solubles et sont dissociés dans les solvants dipolaires aprotiques, mais généralement moins que dans l'eau.

Dans les solvants protiques les anions sont solvatés par des interactions ion-dipôle auxquelles se superposent une liaison hydrogène forte qui est plus solide pour les petits anions.

Dans les solvants dipolaires aprotiques les anions sont solvatés par des interactions ion-dipôle auxquelles se superpose une interaction, due à la polarisabilité mutuelle de l'anion et de la molécule de solvant, qui est plus grande pour les gros ions et en particulier lorsqu'ils sont le siège de phénomènes de résonance. Il n'y a pas, en ce qui concerne les anions, de contribution importante de la solvatation par liaison hydrogène dans les solvants dipolaires aprotiques. Les anions sont moins solvatés dans ces solvants que dans les solvants protiques comme l'eau.

Les cations sont fortement solvatés dans les solvants très polaires ayant une charge négative localisée par exemple sur un atome d'oxygène comme dans le diméthylsulfoxyde. La solvatation du cation est d'autant plus forte que l'ion est plus petit. Les cations possédant un proton labile, utilisable pour une liaison hydrogène, comme R_3NH^+ forment des structures fortement liées par liaison

hydrogène avec des anions appropriés dans les solvants dipolaires aprotiques. Le résultat est que les sels du type NHR_3X sont faiblement dissociés dans ces solvants.

1/ NOTION de TRANSFERT PROTONIQUE

D'après ACKERMANN et EIGEN (15,16), il semble légitime d'écrire pour la dissociation d'un acide dans l'eau :

$$HA + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A^-$$

La constante de cet équilibre est :

$$^{w}K_a(HA) = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA} \cdot a_{H_2O}} \qquad (I - 17)$$

On peut admettre un équilibre analogue dans les autres solvants :

$$HA + HS \rightleftarrows H_2S^+ + A^-$$

La constante de cet équilibre est $^{s}K_a(HA)$

L'équilibre de dissociation propre du solvant est :

$$2\ HS \rightleftarrows H_2S^+ + S^-$$

avec

$$^{s}K_a(HS) = \frac{a_{S^-} \cdot a_{H_2S^+}}{a^2_{HS}} = \frac{^{S}K}{a^2_{HS}} \qquad (I - 18)$$

Si ^{S}K est le produit ionique du solvant.

GURNEY (L5) a défini l'énergie de transfert protonique :

$$^{S}J(HA) = \frac{\Delta G^{\ominus}}{N} = - kT \text{ Log } ^{s}K_a(HA) \qquad (I - 19)$$

$G^{\ominus}$: énergie libre de GIBBS.

De même :

$$^{S}J(HS) = \frac{\Delta G^{\ominus}}{N} = - kT \text{ Log } ^{s}K_a(HS) \qquad (I - 20)$$

L'énergie $^{S}J(HA)$ est liée à une probabilité de transfert d'un proton d'une molécule d'acide à une molécule de solvant, l'énergie $^{S}J(HS)$ à une probabilité d'échange protonique entre deux

molécules de solvant. Le rapport de ces deux énergies traduit donc l'acidité d'un acide donné dans un solvant donné. MANDEL (17) a proposé d'utiliser l'indice d'acidité ainsi défini :

$$X = 1 - \frac{{}^{S}J(HA)}{{}^{S}J(HS)} \qquad (I - 21)$$

X = 1 pour un acide fort
X = 0 pour un acide présentant la même acidité que le solvant.

L'énergie de transfert protonique peut être scindée en deux termes (18,19)

$$J = J_{in} + J_{\gamma} \qquad (I - 22)$$

J_{in} est l'énergie intrinsèque ou énergie de transfert à l'état gazeux et J_{γ} est la somme des énergies d'interaction acide-solvant.

Des définitions précédentes on peut déduire une relation entre les indices d'acidité d'un même acide dans deux solvants distincts HS_1 et HS_2 :

$${}^{S_2}X(HA) = K + \frac{{}^{S_1}J(HS_1)}{{}^{S_2}J(HS_2)} \cdot {}^{S_1}X(HA) + \frac{{}^{S_1}J_{\gamma}(HA) - {}^{S_2}J_{\gamma}(HA)}{{}^{S_2}J(HS_2)} \qquad (I - 23)$$

où K est une constante ne dépendant que des propriétés des solvants.

2/ GRANDEURS de TRANSFERT

Plusieurs auteurs qui ont étudié des équilibres dans différents solvants ont introduit une grandeur sans dimension dont le logarithme est proportionnel à la différence des potentiels chimiques normaux d'une espèce donnée dans deux solvants donnés.

Nous noterons avec MOREL (1) :

$${}^{S}\delta\mu^{\circ}(i) = 2,303\ RT\ g_{t}(i) \qquad (I - 24)$$

où g_t est le "facteur d'enthalpie libre de transfert" que nous appellerons simplement "facteur de transfert".

Ecrivons les grandeurs de transfert relatives à l'équilibre de dissociation d'un acide faible :

$$HA \rightleftarrows A^- + H^+$$

Dans un solvant S :

$$\Delta^S G_a^\ominus(HA) = {}^S\mu^\ominus(A^-) + {}^S\mu^\ominus(H^+) - {}^S\mu^\ominus(HA)$$

$$= 2{,}303\ RT\ p^S K_a(HA) \qquad (I - 25)$$

Lors d'un changement de soivant :

$$\Delta G_t^\ominus(HA) = {}^S\delta\mu^\ominus(A^-) + {}^S\delta\mu^\ominus(H^+) - {}^S\delta\mu^\ominus(HA) \qquad (I - 26)$$

ou :

$${}^S\delta pK_a(HA) = g_t(A^-) + g_t(H^+) - g_t(HA) \qquad (I - 27)$$

a) Détermination des facteurs de transfert des molécules d'acide.

Si l'acide HA est peu soluble dans l'eau et le solvant S la mesure de sa solubilité $\mathcal{S}$ permet d'accéder facilement aux facteurs de transfert.

En effet :

$${}^S\mu(HA) = {}^S\mu^\ominus(HA) + RT\ Log\,{}^S a(HA) \qquad (I - 28)$$

$${}^W\mu(HA) = {}^W\mu^\ominus(HA) + RT\ Log\,{}^W a(HA)$$

En solution saturée le composé dissous est en équilibre avec le solide, donc ${}^S\mu(HA) = {}^W\mu(HA)$. D'autre part, les facteurs d'activité des particules non chargées restant voisins de 1 en solution diluée, nous avons :

$${}^S\delta\mu^\ominus(HA) = 2{,}303\ RT\ \log {}^W\mathcal{S}(HA) - \log {}^S\mathcal{S}(HA)$$

$$= 2{,}303\ RT\ g_t(HA) \qquad (I - 29)$$

d'où :

$$g_t(HA) = \log \frac{{}^W\mathcal{S}(HA)}{{}^S\mathcal{S}(HA)} \qquad (I - 30)$$

b) Détermination des facteurs de transfert des ions.

La présence d'un cation entraîne automatiquement celle d'un anion, on ne peut donc pas obtenir de solution contenant une seule espèce ionique. Les mesures expérimentales conduisent à des résultats globaux dont on ne peut tirer des valeurs individuelles sans effectuer une hypothèse complémentaire dite hypothèse "extra thermodynamique". De telles hypothèses ont été proposées par GRUNWALD (20), HAMMETT (L4), PLESKOV (21), ISMATLOV (22), PARKER (23,24) et STREHLOW(L4).

Nous ne nous intéresserons ici qu'aux deux dernières :

Hypothèse de PARKER

Cette hypothèse consiste à admettre que dans le cas d'un anion A^- très volumineux et d'une molécule M de structure très proche les enthalpies de transfert sont égales. Par conséquent $g_t(A^-) = g_t(M)$. Ceci revient à admettre que la somme des interactions entre la molécule M et le solvant est égale à la somme des interactions entre l'anion A^- et le solvant, l'interaction électrostatique mise à part. Pour des anions très volumineux, l'interaction électrostatique est considérée comme constante lors du passage d'un solvant à un autre et particulièrement lorsque les constantes diélectriques de ces solvants sont comparables. Le couple donné le plus fréquemment en exemple est le couple iode-triiodure (I_2 - I_3^-).

Hypothèse de STREHLOW

Cette hypothèse s'applique à un couple cation-molécule correspondante. La molécule F doit être suffisamment volumineuse et avoir une symétrie telle que le passage au cation F^+ correspondant ne modifie pas les interactions solvant-soluté. Dans ces conditions on a : $g_t(F) = g_t(F^+)$.

Le système choisi le plus généralement est le couple ferrocène-ferricinium. On détermine le facteur de transfert des cations à partir de la mesure des potentiels normaux correspondants. En effet, les énergies libres de transfert sont liées aux valeurs des potentiels normaux des couples oxydo-réducteurs par la relation:

$$\Delta G_t^\theta = \mathcal{F}({}^wE^\theta - {}^sE^\theta) \qquad \mathcal{F} = \text{Faraday}$$

Le potentiel du couple ferrocène-ferricinium est le potentiel de référence, puisque dans cette hypothèse il est supposé être indépendant du solvant.

I - HOMOCONJUGAISON .-

Nous avons signalé précédemment l'existence dans certains milieux de complexes du type HA_2^- . La formation de ces complexes a été étudiée par KOLTHOFF et ses élèves (25 à 31) dans l'acétonitrile et le diméthylsulfoxyde, par COETZEE (32 à 35) dans l'acétonitrile, par JUILLARD (36) dans l'acétone, l'acétonitrile et le diméthylformamide et par JASINSKI (37) dans l'acétone. Ces divers auteurs utilisent pour ces études trois méthodes de mesure : la conductométrie, la potentiométrie et la spectrophotométrie.

La conductométrie permet de réaliser une étude qualitative dont le but est de connaître l'aptitude à l'association des acides dans les solvants.

La figure 2 présente les principaux types de courbes obtenues lors du titrage d'un acide faible par une base faible dans un solvant dipolaire aprotique. Ces courbes ont été données par JUILLARD (36).

Courbe 1 : Une courbe voisine serait obtenue dans l'eau. La conductivité croît lors de la formation du sel A^-BH^+, puis reste stationnaire après la neutralisation totale. Le processus de neutralisation est du même type que dans l'eau. La constante d'homoconjugaison est ici négligeable.

Courbe 2 : La conductivité croît rapidement, puis décroît avant de se stabiliser. La courbe a généralement une forme en cloche avec un maximum voisin du point de demi-neutralisation. La première partie de la courbe correspond à la formation du sel AHA^-BH^+. Au delà du point de demi-neutralisation la quantité de sel AHA^-BH^+ décroît fortement; au point de neutralisation, il n'y a que du sel A^-BH^+. L'allure de la courbe après le point de neutralisation est assez variable suivant l'acide et la base considérés.

Courbe 3 : Courbe intermédiaire entre les deux cas limites.

L'intensité du maximum dépend de la différence de conductivité entre les solutions des sels AHA^-BH^+ et A^-BH^+. Dans la forme des courbes interviennent non seulement la constante d'homoconjugaison de l'acide, mais encore la constante de dissociation des sels formés, les mobilités des deux anions et du cation, les concentrations en acide et en base des deux solutions et éventuellement la constante d'association base-cation. KOLTHOFF (30) a dégagé l'influence de ces divers facteurs sur la forme des courbes.

La nature de la base utilisée comme titrant conditionne très fortement la mise en évidence des associations. JUILLARD (36) indique comme bases les plus intéressantes pour cette étude les amines aliphatiques à chaîne courte secondaires ou tertiaires. Par contre, JASINSKI (37) signale que les bases primaires aliphatiques donneraient des sels plus fortement dissociés, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par COETZEE (35).

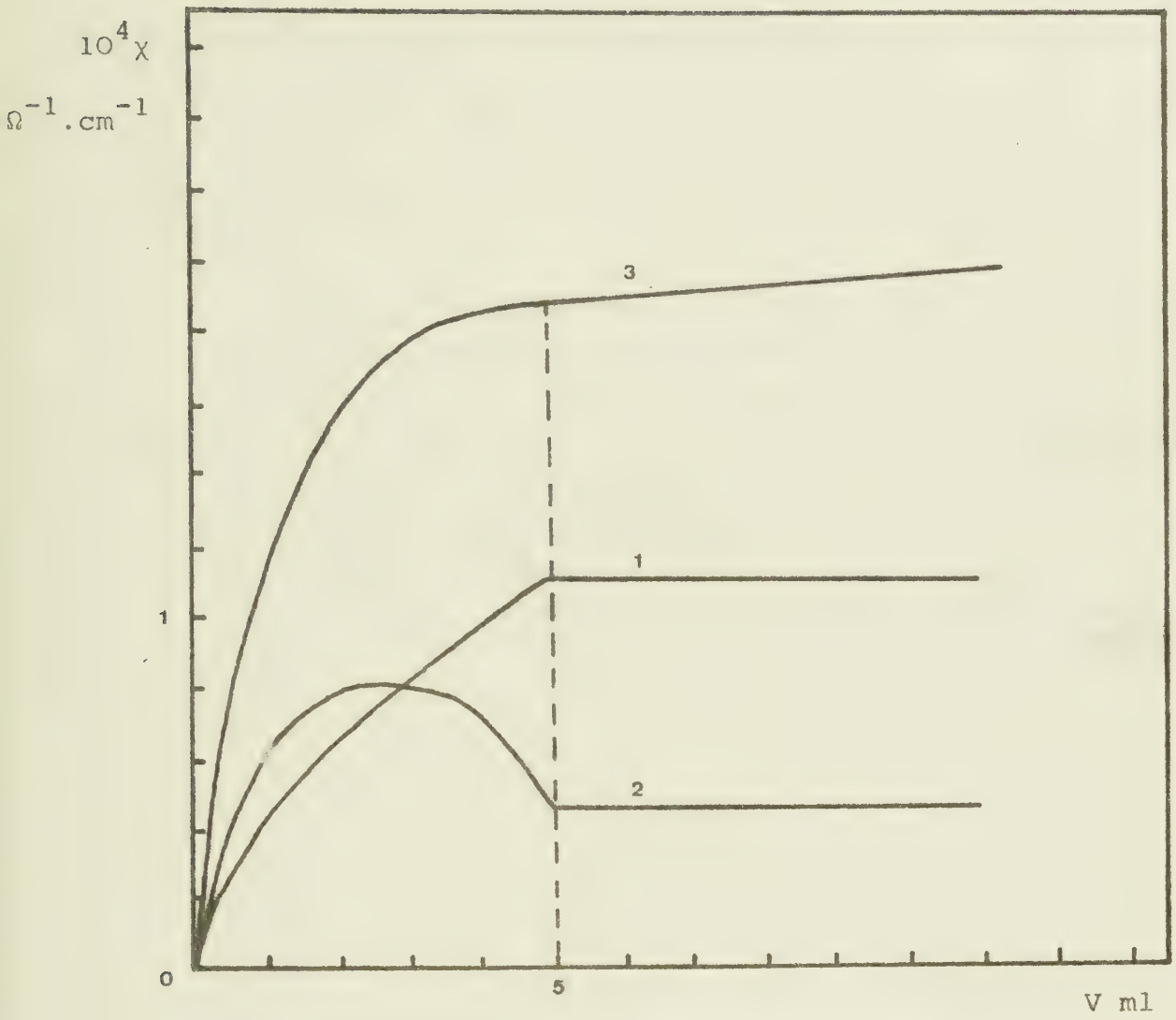


Figure 2 .- Types de courbes obtenues lors du titrage d'un acide faible par une base faible dans un solvant dipolaire aprotique (36).

L'existence de l'homoconjugaison dans certains milieux peut s'expliquer par la faiblesse des interactions entre les anions et le solvant, interactions auxquelles se substituent des interactions entre anion et acide, ceci malgré l'importance de la concentration des molécules de solvant par rapport à celle des molécules d'acide et la force des interactions entre molécules d'acide et milieu solvant.

Les interactions acide-anion peuvent être assimilées à des liaisons hydrogène entre l'oxygène de l'anion et l'hydroxyle de l'acide (38). La force de ces liaisons doit décroître lorsque décroît la densité électronique sur l'oxygène de l'anion. Dans le cas des acides possédant un groupement hydroxyle en α ou en ortho, il semble qu'intervient plutôt la chélation de l'anion que son association avec une autre molécule d'acide.

CHAPITRE II

DISSOCIATION ACIDE DES DIHYDROXYANTHRAQUINONES-9,10 EN MILIEU AQUEUX

I - GENERALITES .-

Les dihydroxyanthraquinones-9,10 sont des acides de la forme H_2A. Leurs équilibres de dissociation peuvent s'écrire :

$$H_2A \rightleftarrows HA^- + H^+$$

$$HA^- \rightleftarrows A^= + H^+$$

A chacun de ces équilibres correspondent respectivement les constantes apparentes de dissociation acide :

$$K'_{a_1} = \frac{a_{H^+} \cdot c_{HA^-}}{c_{H_2A}} \qquad (II - 1)$$

et $$K'_{a_2} = \frac{a_{H^+} \cdot c_{A^=}}{c_{HA^-}} \qquad (II - 2)$$

Les constantes thermodynamiques de dissociation acide peuvent être déterminées à partir des précédentes par les relations :

$$K_{a_1} = K'_{a_1} \cdot \frac{y_{HA^-}}{y_{H_2A}} \qquad (II - 3)$$

$$K_{a_2} = K'_{a_2} \cdot \frac{y_{A^=}}{y_{HA^-}} \qquad (II - 4)$$

Soit en passant aux logarithmes :

$$pK_{a_1} = pK'_{a_1} - \log y_{HA^-} + \log y_{H_2A} \qquad (II - 5)$$

et $$pK_{a_2} = pK'_{a_2} - \log y_{A^=} + \log y_{HA^-} \qquad (II - 6)$$

La très faible solubilité de ces produits dans l'eau et les solvants mixtes riches en eau nous interdit l'emploi des méthodes potentiométriques de détermination des constantes de dissociation acide. Les variations de coloration parfois intenses des solutions, même très diluées, de ces produits suivant le pH nous ont orienté vers la spectrophotométrie d'absorption dans le domaine des longueurs d'onde visibles.

En général, une telle méthode ne nous permet pas d'atteindre les constantes K'_a , définies ci-dessus, car les spectres électroniques des ions libres ou associés en paires sont généralement identiques. Dans l'eau, on considère que la dissociation ionique est pratiquement totale donc les constantes déterminées sont bien les constantes K'_a .

La proximité des valeurs des constantes de dissociation rend plus difficile leur détermination. Nous ne pouvons pas les déterminer séparément car la forme intermédiaire HA^- ne peut exister seule. Par exemple, pour $pK'_{a_2} - pK'_{a_1} = 3$, on ne peut avoir plus de 94 % de l'acide sous la forme HA^- (39). Nous avons utilisé la méthode préconisée par THAMER et VOIGT (39).

II - PRINCIPE DE LA METHODE UTILISEE ET RESULTATS .-

Pour un pH et une longueur d'onde donnés, la densité optique d'une solution d'acide H_2A est :

$$D = Lc_{H_2A}\,\varepsilon_1 + Lc_{HA^-}\varepsilon_2 + Lc_{A^=}\varepsilon_3 \qquad (II - 7)$$

L = épaisseur de la cellule

ε_1 ε_2 et ε_3 sont les coefficients molaires d'extinction respectifs des formes H_2A, HA^- et $A^=$.

Si on représente la concentration globale en acide par $c^*_{H_2A}$, on obtient, en remplaçant dans l'équation (II - 7) les concentrations des trois formes en présence par leur valeur en fonction de a_{H^+} , K'_{a_1} et K'_{a_2}, la relation suivante :

$$D = \frac{Lc^*_{H_2A}\left\{\varepsilon_1 + \frac{K'_{a_1}}{a_{H^+}}\varepsilon_2 + \frac{K'_{a_1}\cdot K'_{a_2}}{a^2_{H^+}}\varepsilon_3\right\}}{1 + \frac{K'_{a_1}}{a_{H^+}} + \frac{K'_{a_1}\cdot K'_{a_2}}{a^2_{H^+}}} \qquad (II - 8)$$

On trace les spectres d'absorption D = f(λ) pour trois solutions de l'acide H_2A de même concentration analytique en acide mais de pH différents : une de pH acide, une de pH intermédiaire et une de pH basique.

On sélectionne une longueur d'onde pour laquelle la solution de pH intermédiaire absorbe plus (ou moins) que les deux autres. Pour une telle longueur d'onde, on mesure les densités optiques de solutions de même concentration globale en acide H_2A à différents pH et on trace la courbe D = f(pH). Cette courbe (figure 3) présente un maximum (ou minimum), dont les coordonnées sont pH_o et D_m, et deux paliers d'ordonnées D_1 et D_3.

Le pH en un point de la courbe peut être exprimé en fonction de pH_o et de la différence $\Delta = pH - pH_o$.

D'où : $$a_{H^+} = a_{o_{H^+}} \cdot 10^{-\Delta} \qquad (II - 9)$$

Au maximum (ou minimum) de la courbe, on a :

$$D_m = \frac{L\, c^*_{H_2A} \left\{\varepsilon_1 + \frac{K'_{a_1}}{a_{o_{H^+}}} \varepsilon_2 + \frac{K'_{a_1} \cdot K'_{a_2}}{a^2_{o_{H^+}}} \varepsilon_3\right\}}{1 + \frac{K'_{a_1}}{a_{o_{H^+}}} + \frac{K'_{a_1} \cdot K'_{a_2}}{a^2_{o_{H^+}}}} \qquad (II - 10)$$

Aux extrémités gauche et droite de la courbe, les densités optiques sont respectivement :

$$D_1 = L\, c^*_{H_2A}\, \varepsilon_1 \qquad (II - 11)$$

et $$D_3 = L\, c^*_{H_2A}\, \varepsilon_3 \qquad (II - 12)$$

En posant pour l'équation (II-8) : $\frac{dD}{da_{H^+}} = 0$ pour $a_{H^+} = a_{o_{H^+}}$ on obtient la relation suivante :

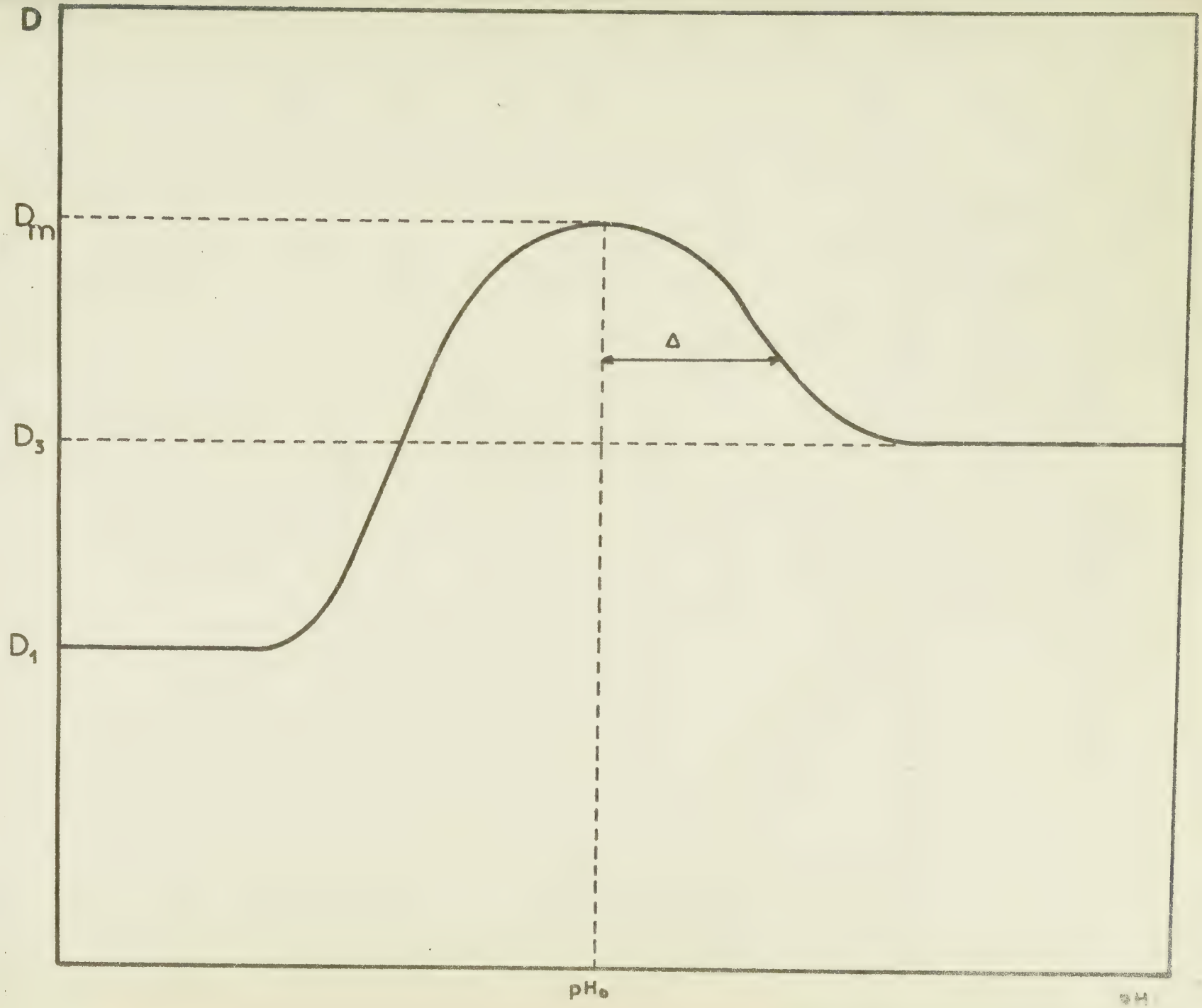
$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} - 1 + \frac{K'_{a_1} \cdot K'_{a_2}}{a^2_{o_{H^+}}} \left(1 - \frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_2}\right) + 2\, \frac{K'_{a_2}}{a_{o_{H^+}}} \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} - \frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_2}\right) = 0 \qquad (II-13)$$

La combinaison des équations (II-10), (II-11), (II-12) et (II-13) conduit à l'expression :

Figure 3

Courbe D = f(pH)

allure générale



$$(K'_{a_1}.K'_{a_2})^2 + a_{o_{H^+}} \{K'_{a_1} + a_{o_{H^+}} (1 - \frac{D_m - D_1}{D_m - D_3})\} (K'_{a_1}.K'_{a_2}) \quad .....$$

$$..... \quad - a^3_{o_{H^+}} \frac{D_m - D_1}{D_m - D_3} (K'_{a_1} + a_{o_{H^+}}) = 0 \qquad (II - 14)$$

Cette expression peut être mise en facteurs pour donner les deux racines :

$$K'_{a_1} . K'_{a_2} = a^2_{o_{H^+}} \frac{D_m - D_1}{D_m - D_3} \qquad (II - 15)$$

$$\text{et} \quad K'_{a_1} . K'_{a_2} = - a_{o_{H^+}} (K'_{a_1} + a_{o_{H^+}}) \qquad (II - 16)$$

Cette dernière équation n'a pas de sens physique, puisque K'_{a_1}, K'_{a_2} et $a_{o_{H^+}}$ sont toutes des quantités positives.

L'équation (II-15) est valable au point de vue physique, puisqu'un maximum aussi bien qu'un minimum conduira pour

$$\frac{D_m - D_1}{D_m - D_3}$$

à une quantité positive.

La combinaison des équations (II-8) et (II-9) donne l'expression suivante :

$$D = \frac{L\, c^*_{H_2A} \{\varepsilon_1 + \frac{K'_{a_1}}{a_{o_{H^+}}} 10^{\Delta} \varepsilon_2 + \frac{K'_{a_1}.K'_{a_2}}{a^2_{o_{H^+}}} 10^{2\Delta} \varepsilon_3\}}{1 + \frac{K'_{a_1}}{a_{o_{H^+}}} 10^{\Delta} + \frac{K'_{a_1}.K'_{a_2}}{a^2_{o_{H^+}}} 10^{2\Delta}} \qquad (II - 17)$$

En combinant cette équation avec (II-10), (II-11) et (II-12) on obtient l'expression suivante :

$$K'_{a_1} = \frac{a_{o_{H^+}}}{D_m - D} \left[(D - D_1) 10^{-\Delta} - D_m + D_1 + \{(D - D_3) 10^{\Delta} - D_m + D_3\} \frac{K'_{a_1}.K'_{a_2}}{a^2_{o_{H^+}}} \right] \qquad (II - 18)$$

En substituant à $K'_{a_1}.K'_{a_2}$ la valeur donnée par (II-15), nous avons :

$$K'_{a_1} = \frac{a_{o_{H^+}} \{(D_m-D_3)(D-D_1)10^{-\Delta} + (D_m-D_1)(D-D_3)10^{\Delta} -2(D_m-D_1)(D_m-D_3)\}}{(D_m-D_3)(D_m-D)} \qquad (II - 19)$$

Tous les termes du membre de droite peuvent être déterminés expérimentalement. L'équation permet donc de calculer K'_{a_1} et par conséquent pK'_{a_1} .

De (II-15), on tire :

$$pK'_{a_1} + pK'_{a_2} = 2pH_o - \log \frac{D_m - D_1}{D_m - D_3} \qquad (II - 20)$$

Connaissant pK'_{a_1} cette expression permet de calculer pK'_{a_2} .

Si l'on ne trouve pas de longueur d'onde pour laquelle la courbe D=f(pH) présente un maximum (ou minimum) satisfaisant, on peut avoir recours à une valeur C définie par :

$$C = \sum_i g_i D_i$$

où i représente les longueurs d'onde utilisées et g_i sont des facteurs choisis arbitrairement pour donner le maximum (ou minimum) le plus favorable dans le graphique C=f(pH) résultant.

Les valeurs C sont utilisées comme les densités optiques.

$$K'_{a_1} = \frac{a_{o_{H^+}} \{(C_m-C_3)(C-C_1)10^{-\Delta} + (C_m-C_1)(C-C_3)10^{\Delta} -2(C_m-C_1)(C_m-C_3)\}}{(C_m-C_3)(C_m-C)} \qquad (II - 21)$$

$$pK'_{a_1} + pK'_{a_2} = 2pH_o - \log \frac{C_m-C_1}{C_m-C_3} \qquad (II - 22)$$

La détermination de la valeur pH_o présente une imprécision. La vraie valeur de K'_{a_1} doit être indépendante de la valeur de Δ utilisée pour son calcul. Les valeurs de

$$\frac{K'_{a_1}}{a_{o_{H^+}}}$$

calculées à partir des équations (II-19) et (II-21) sont très sensibles aux variations de pH_o à cause de son effet direct sur Δ.

Si les valeurs calculées de $\frac{K'_{a_1}}{a_{o_{H^+}}}$ sont portées sur un graphique en fonction de Δ pour une valeur donnée de pH_o, la droite moyenne déterminée par la méthode des moindres carrés aura une certaine pente si la valeur prise pour pH_o est fausse et une pente nulle si c'est la valeur exacte. Si on représente la droite par l'équation :

$$\frac{K'_{a_1}}{a_{o_{H^+}}} = y = a + b\Delta \qquad (II - 23)$$

la pente est donnée par la formule :

$$b = \frac{n\Sigma(\Delta y_o) - \Sigma\Delta\Sigma y_o}{n\Sigma(\Delta)^2 - (\Sigma\Delta)^2} \qquad (II - 24)$$

où n représente le nombre de points utilisés pour le calcul et y_o la valeur calculée de $\frac{K'_{a_1}}{a_{o_{H^+}}}$ pour chaque point utilisé.

Quelques valeurs de pH_o suffisent pour déterminer la valeur exacte avec une bonne précision.

Les valeurs de pK'_a obtenues sont consignées dans le Tableau I. Nous ne connaissons ces valeurs que pour une seule force ionique. L'extrapolation à force ionique nulle, généralement utilisée pour la détermination des pK_a, nous est interdite. Il nous faut donc calculer les facteurs d'activité par l'équation de DEBYE et HÜCKEL (I-13).

Les mesures étant effectuées à 25°C

$A = 0,509$

$B = 0,330$

$\mathring{a} = 5$ Å pour chaque ion

b sera considéré comme étant le même pour chacune des espèces H_2A, HA^- et $A^=$ (L6).

TABLEAU I .- Constantes de dissociation des DH-n,n' An en milieu aqueux

	DH - 1,2 An	DH - 1,4 An	DH - 1,5 An	DH - 1,8 An	DH - 2,6 An
Spectre d'absorption	Fig. 4	Fig. 7	Fig. 9	Fig. 11	Fig. 13
Valeur utilisée pour le calcul	D_{470nm} et D_{490nm}	$C=D_{510nm} + D_{520nm}$	$C=D_{440nm} + D_{450nm}$	$C=D_{456nm} + D_{460nm}$	$C=D_{400nm} + D_{402nm}$
Courbe D=f(pH) ou C=f(pH)	Fig. 5 et 6	Fig. 8	Fig. 10	Fig. 12	Fig. 14
pH_o	9,44 et 9,65	10,71	10,00	10,40	6,72
D_1 ou C_1	0,268 et 0,180	0,320	0,238	0,674	0,921
D_m ou C_m	0,497 et 0,635	0,770	0,170	0,535	0,874
D_3 ou C_3	0,316 et 0,504	0,680	0,272	0,590	1,039
pK'_{a_1}	7,33 ± 0,08 *	9,81 ± 0,08	9,40 ± 0,08	8,21 ± 0,04	6,09 ± 0,03
pK'_{a_2}	11,44 ± 0,08 *	10,91 ± 0,08	10,78 ± 0,08	12,19 ± 0,04	7,89 ± 0,03
I	0,150	0,065	0,065	0,065	0,200
pK_{a_1}	7,45 ± 0,08	9,90 ± 0,08	9,49 ± 0,08	8,30 ± 0,04	6,22 ± 0,03
pK_{a_2}	11,80 ± 0,08	11,18 ± 0,08	11,05 ± 0,08	12,46 ± 0,04	8,28 ± 0,03

* Valeurs moyennes

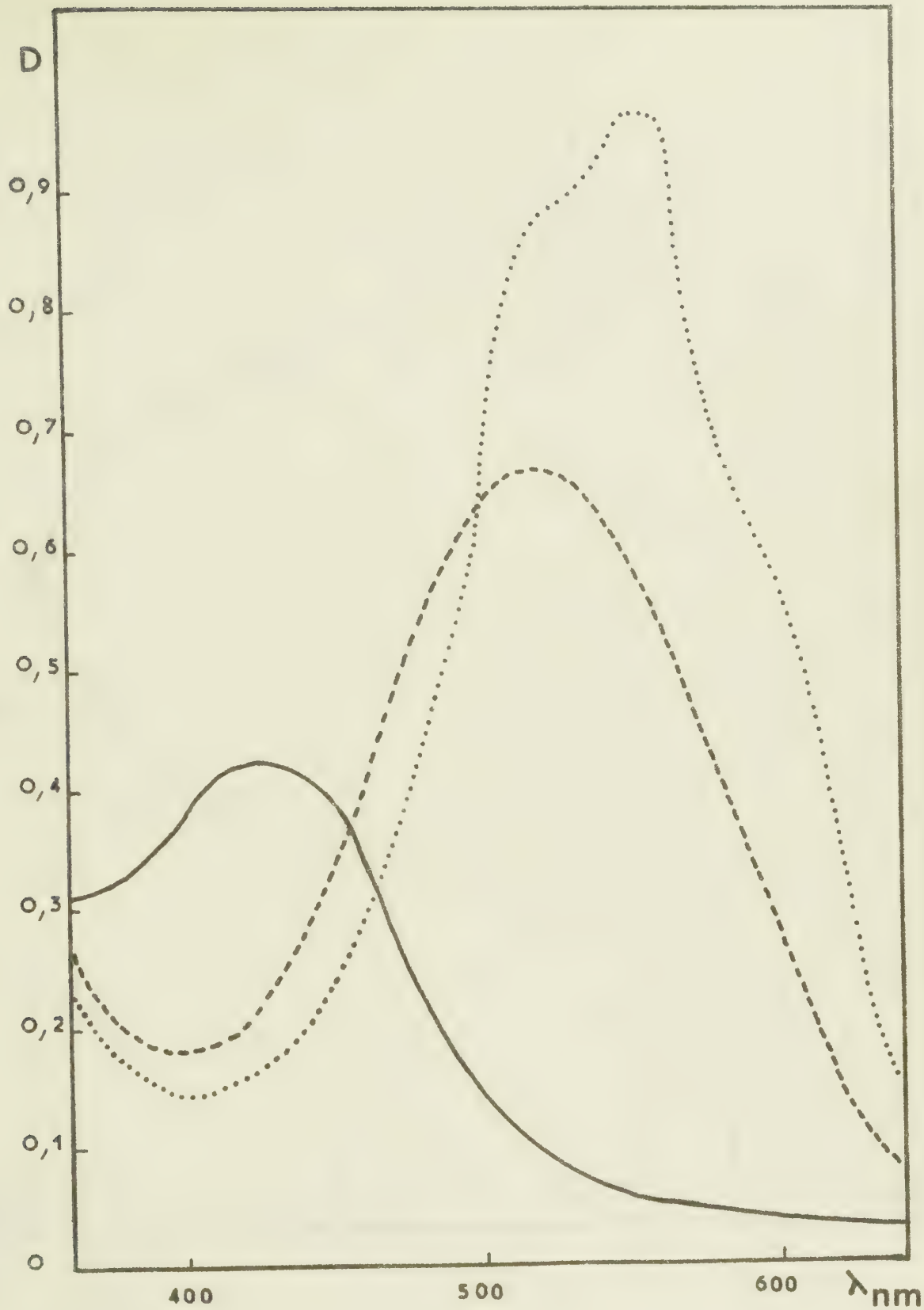


Figure 4 .- Spectres d'absorption visible de la DH-1,2 An

$c = 5.10^{-5}$ M L = 2 cm —— pH = 4,05,--- pH = 10,84

.... pH = 12,69

Figure 5

Courbe D = f(pH)

pour la DH-1,2 An

$c \simeq 5.10^{-5}M$

L = 2 cm

λ = 470nm

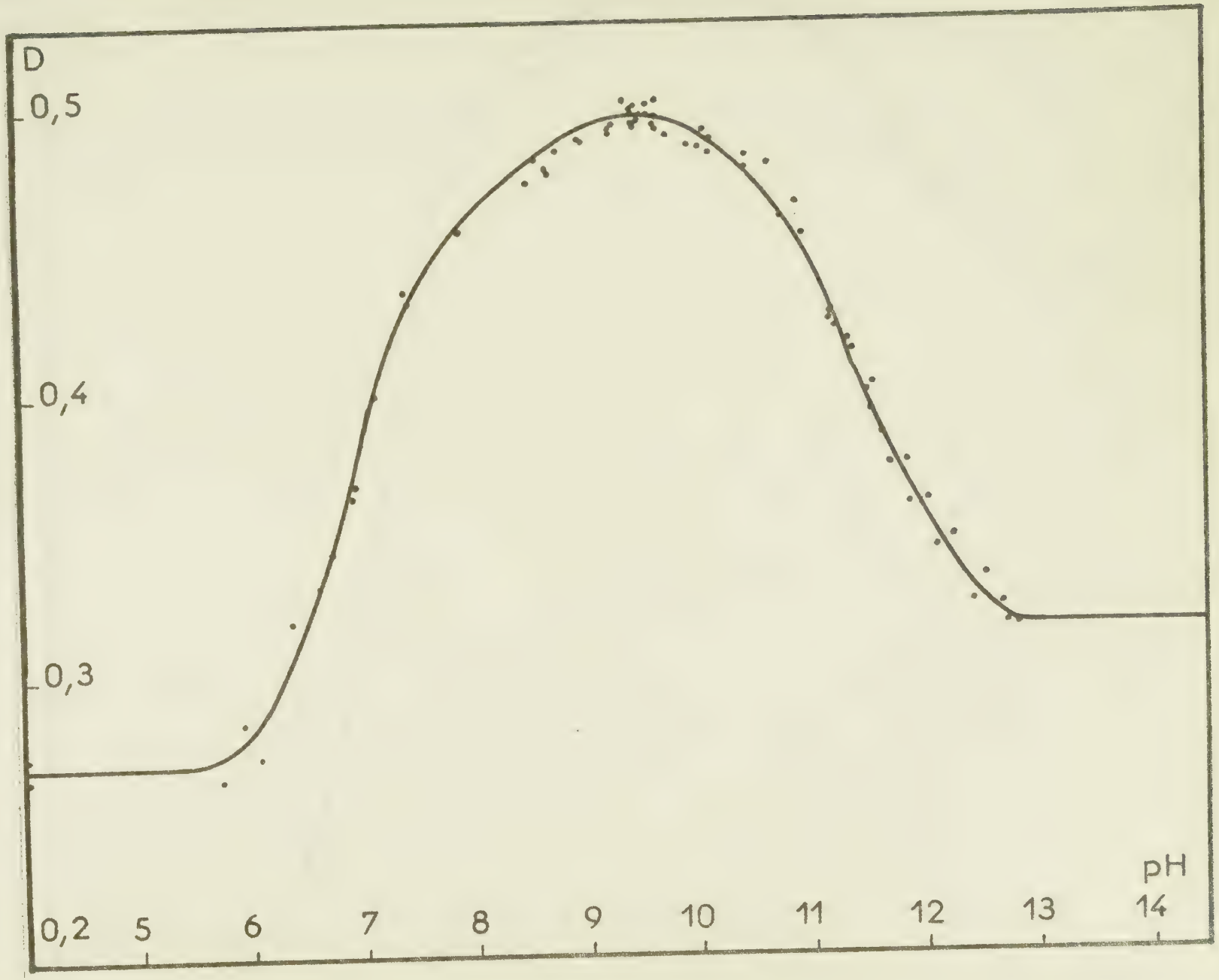


Figure 6

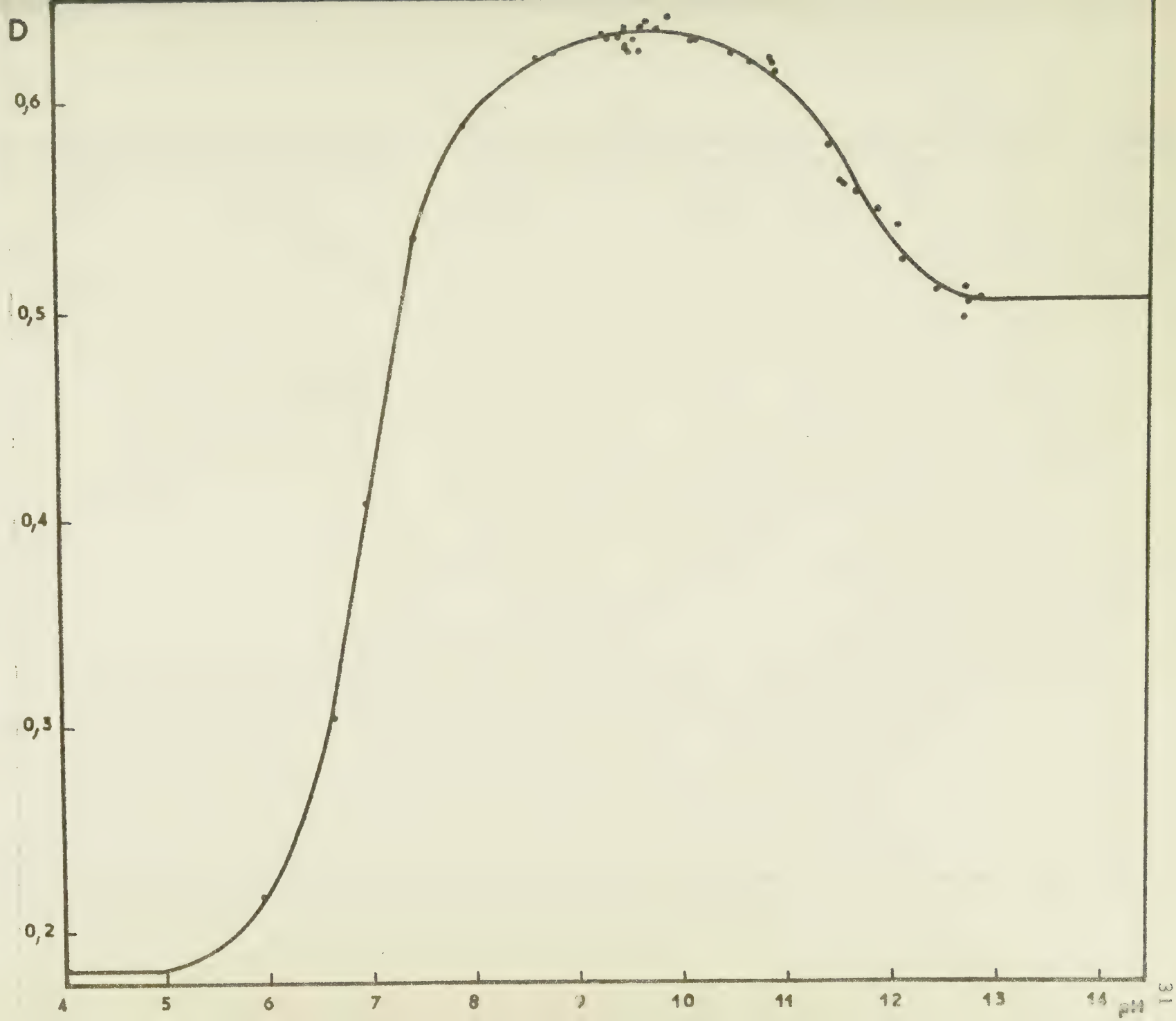
Courbe D = f(pH)

pour la DH-1,2 An

$c = 5.10^{-5}M$

L = 2 cm

λ = 490nm



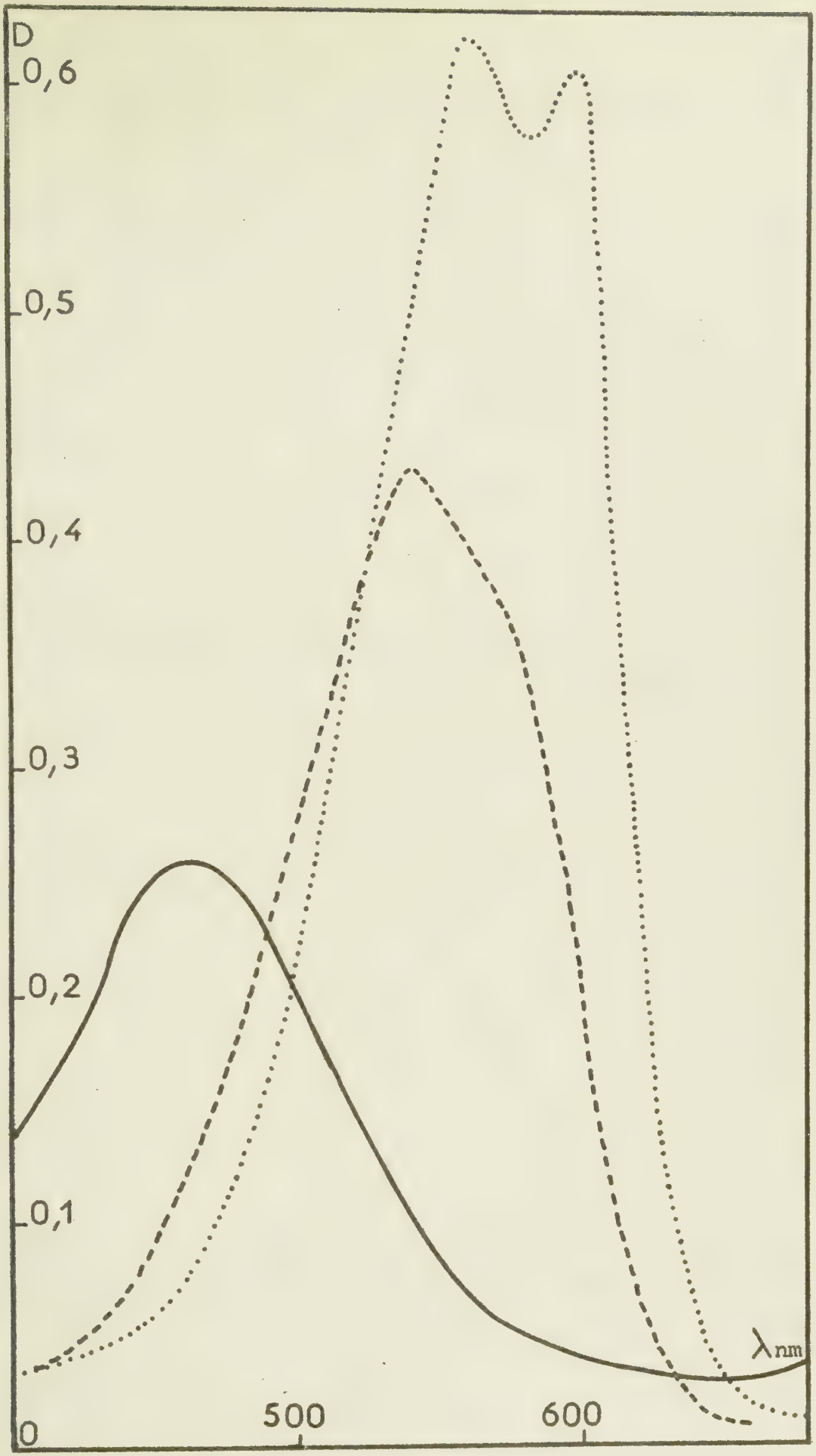


Figure 7 .- Spectres d'absorption visible de la DH-1,4 An

$c = 1,25.10^{-5}M$ L = 4 cm —— pH = 7,09,--- pH = 11,00

.... pH = 12,81

Figure 8

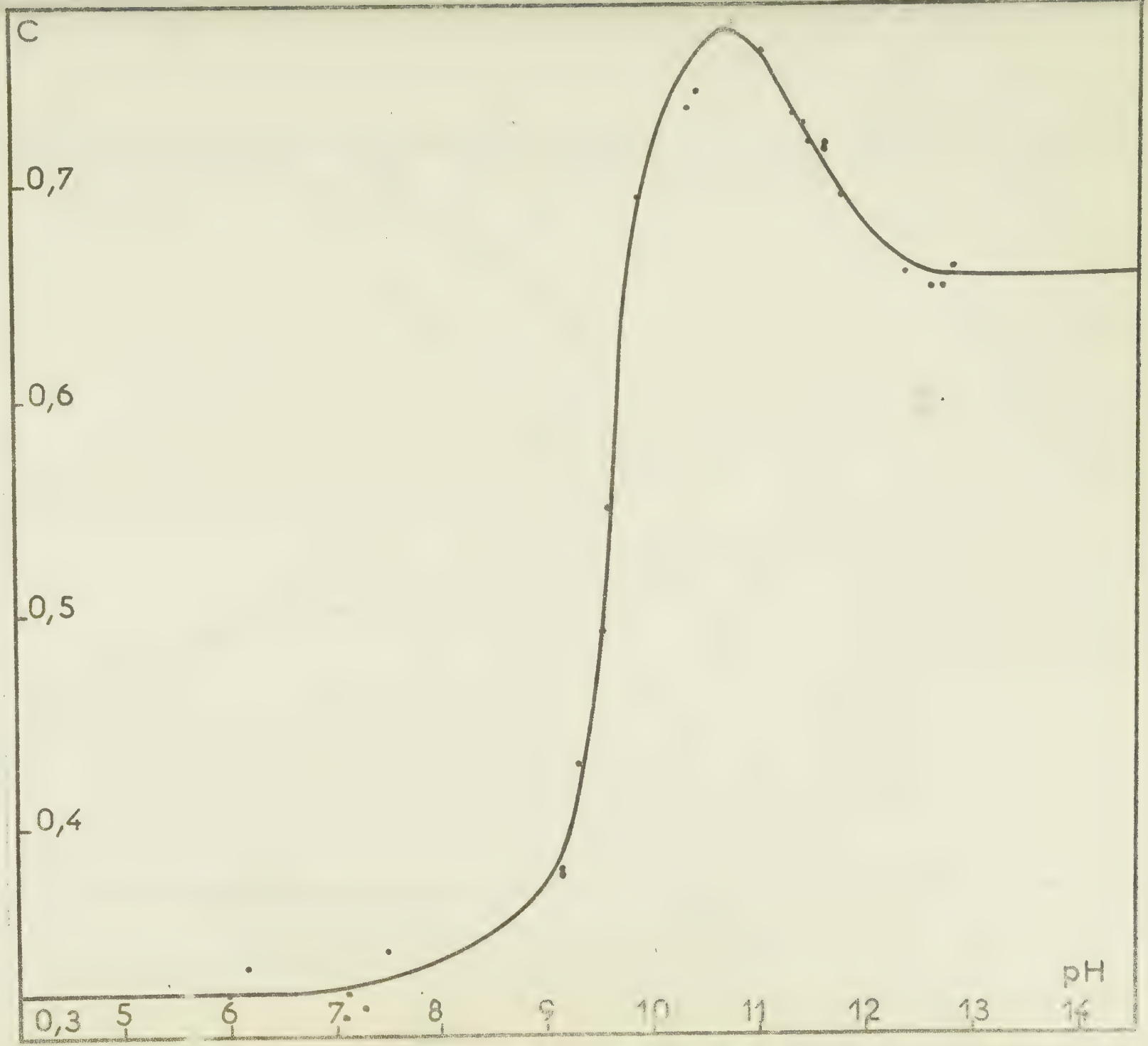
Courbe C = f(pH)

pour la DH-1,4 An

$c \simeq 1,25.10^{-5}M$

L = 4 cm

$C = D_{510nm} + D_{520nm}$



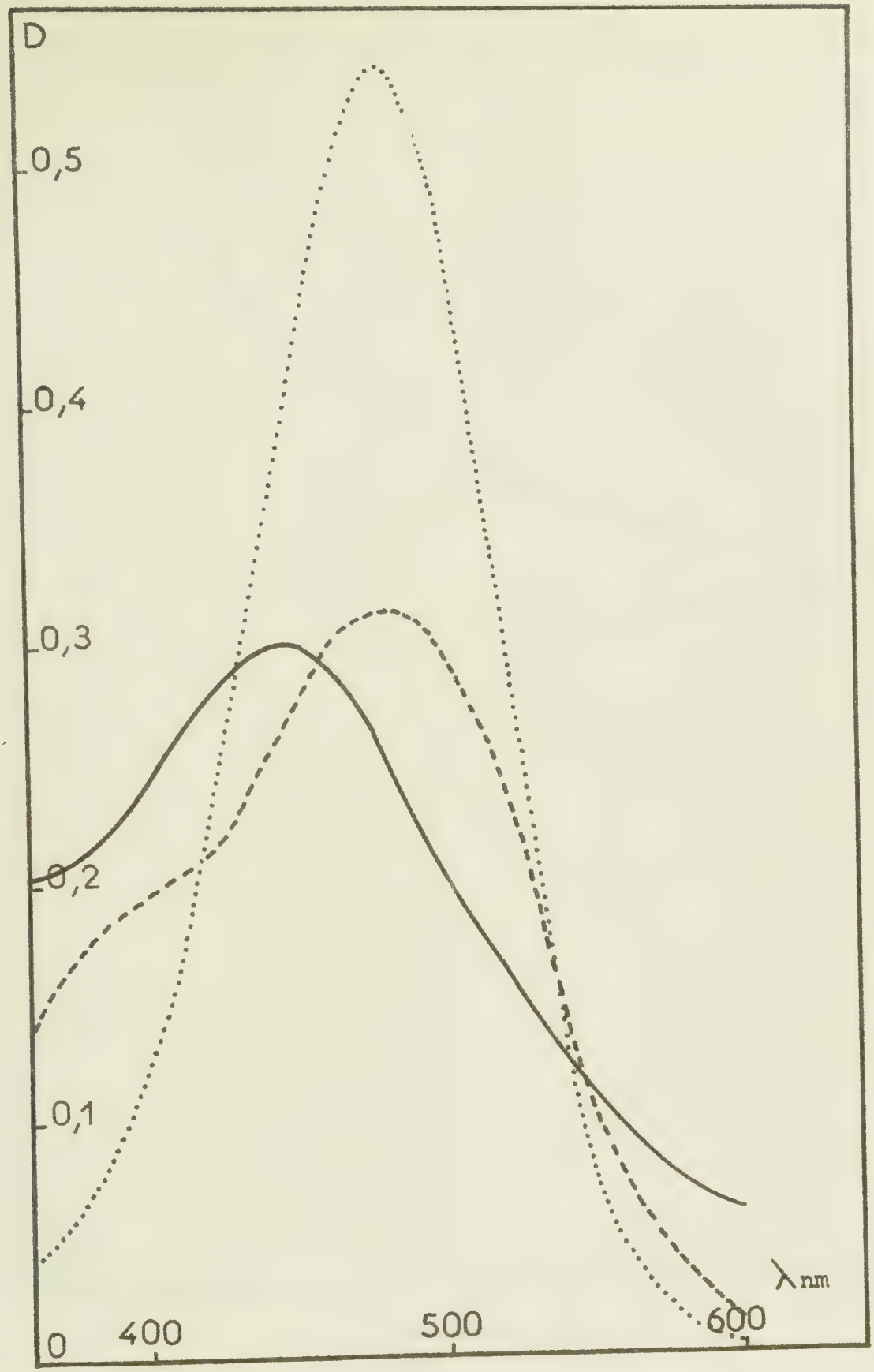


Figure 9 .- Spectres d'absorption visible de la DH-1,5 An

$c = 2,5.10^{-5}M$ L = 2 cm —— pH = 9,15,--- pH = 10,02

.... pH = 12,15

Figure 10

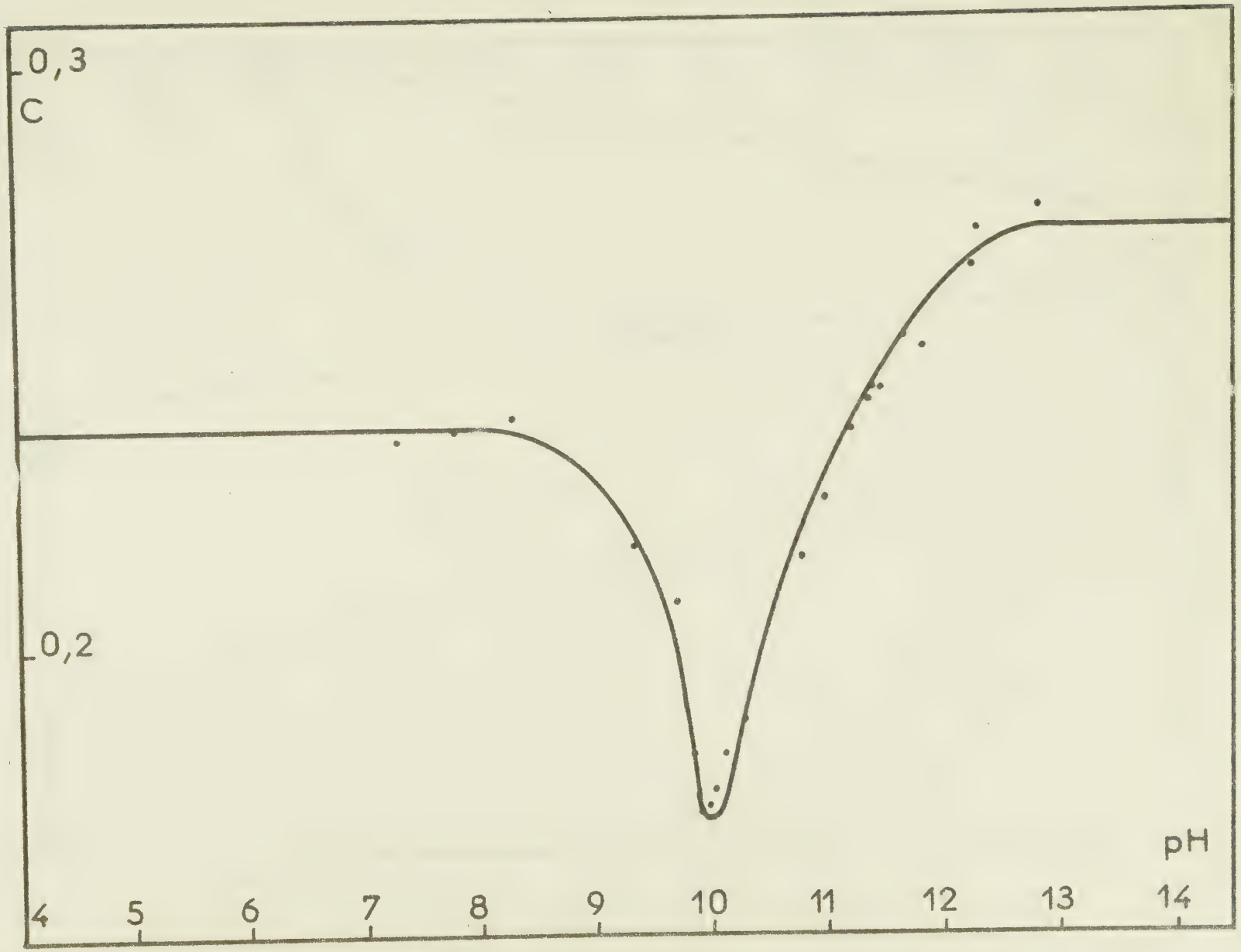
Courbe C = f(pH)

pour la DH-1,5 An

$c \simeq 9.10^{-6}M$

L = 2 cm

$C = D_{440nm} + D_{450nm}$



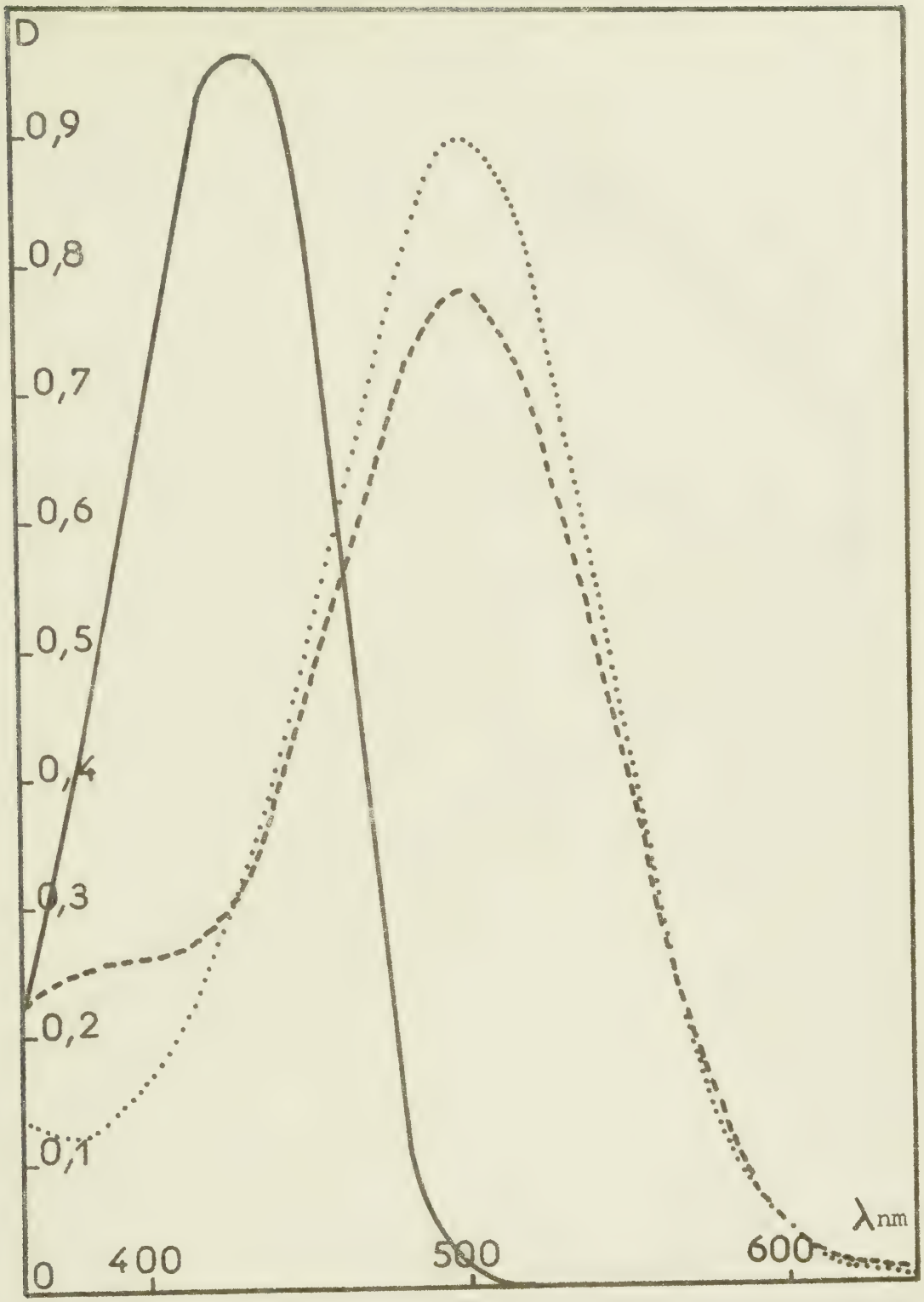


Figure 11 .- Spectres d'absorption visible de la DH-1,8 An

$c = 2,5.10^{-5}M$ L = 4 cm —— pH ≃ 1,--- pH = 10,30

.... pH = 12,78

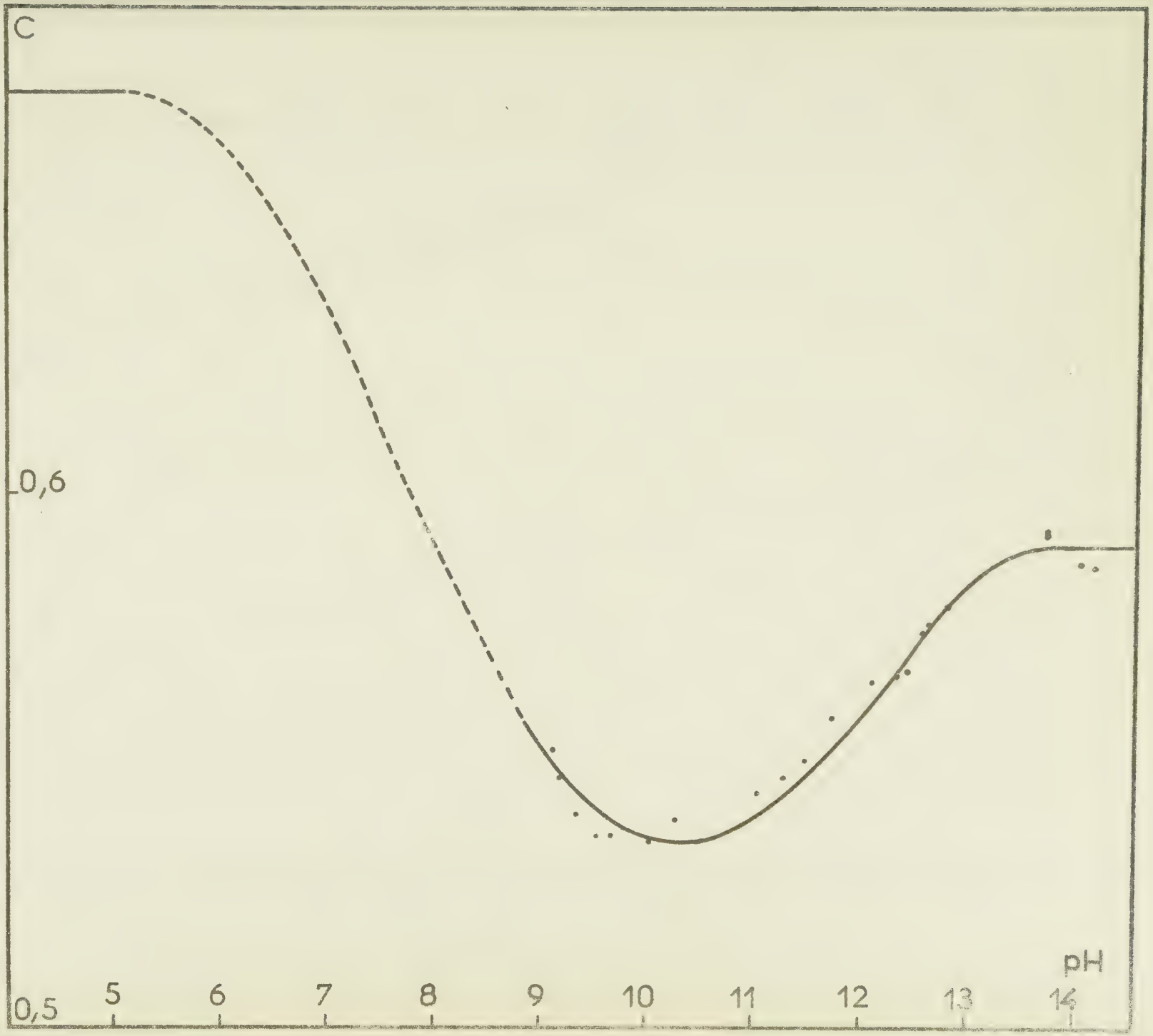
Figure 12

Courbe C = f(pH)
Pour la DH-1,8 An

$c \simeq 1,25.10^{-5}M$

L = 4 cm

$C = D_{456nm} + D_{460nm}$



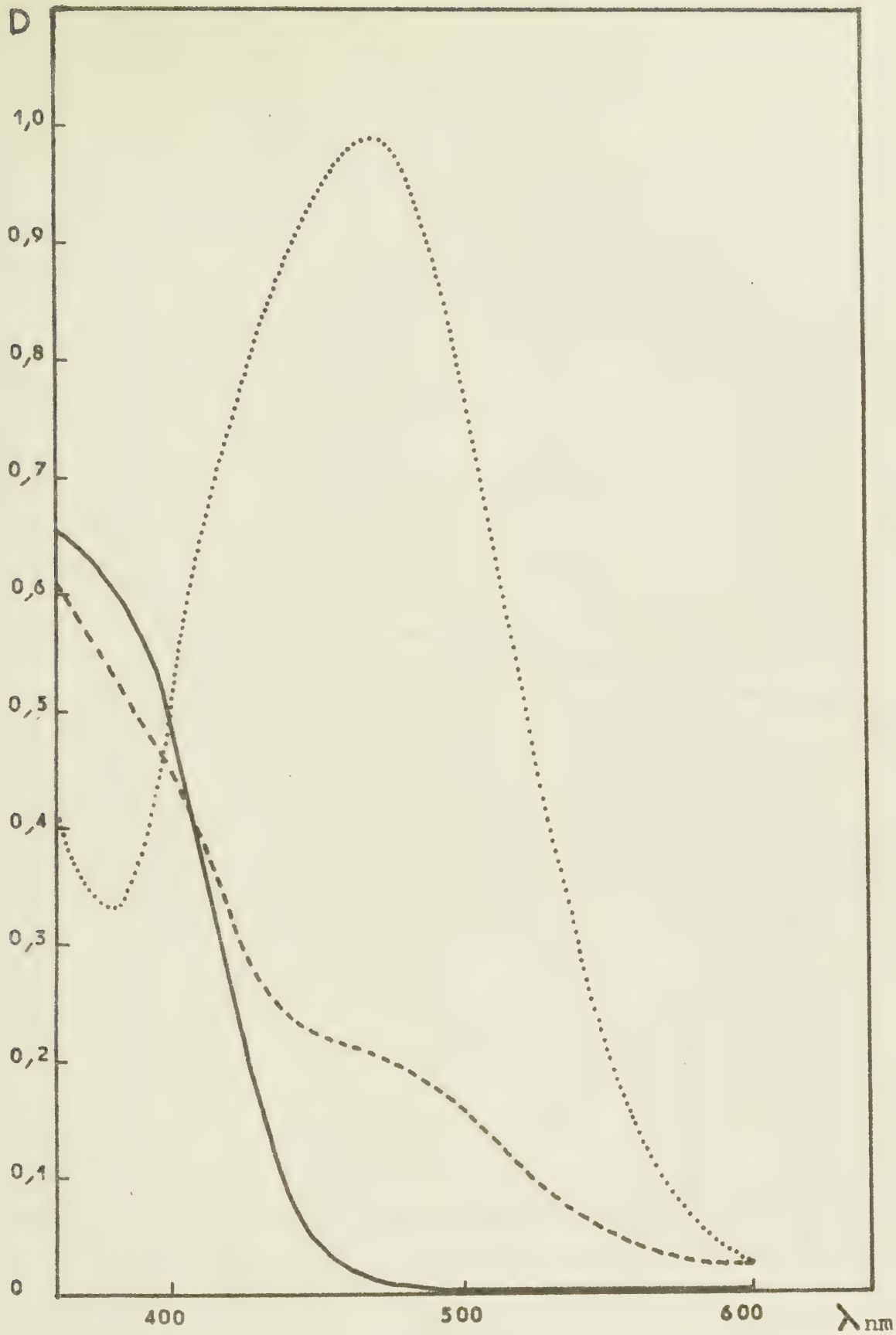


Figure 13 .- Spectres d'absorption visible de la DH-2,6 An

$c = 5.10^{-5}M$ L = 4 cm —— pH ≃ 1 --- pH = 6,49

.... pH = 12,74

Figure 14

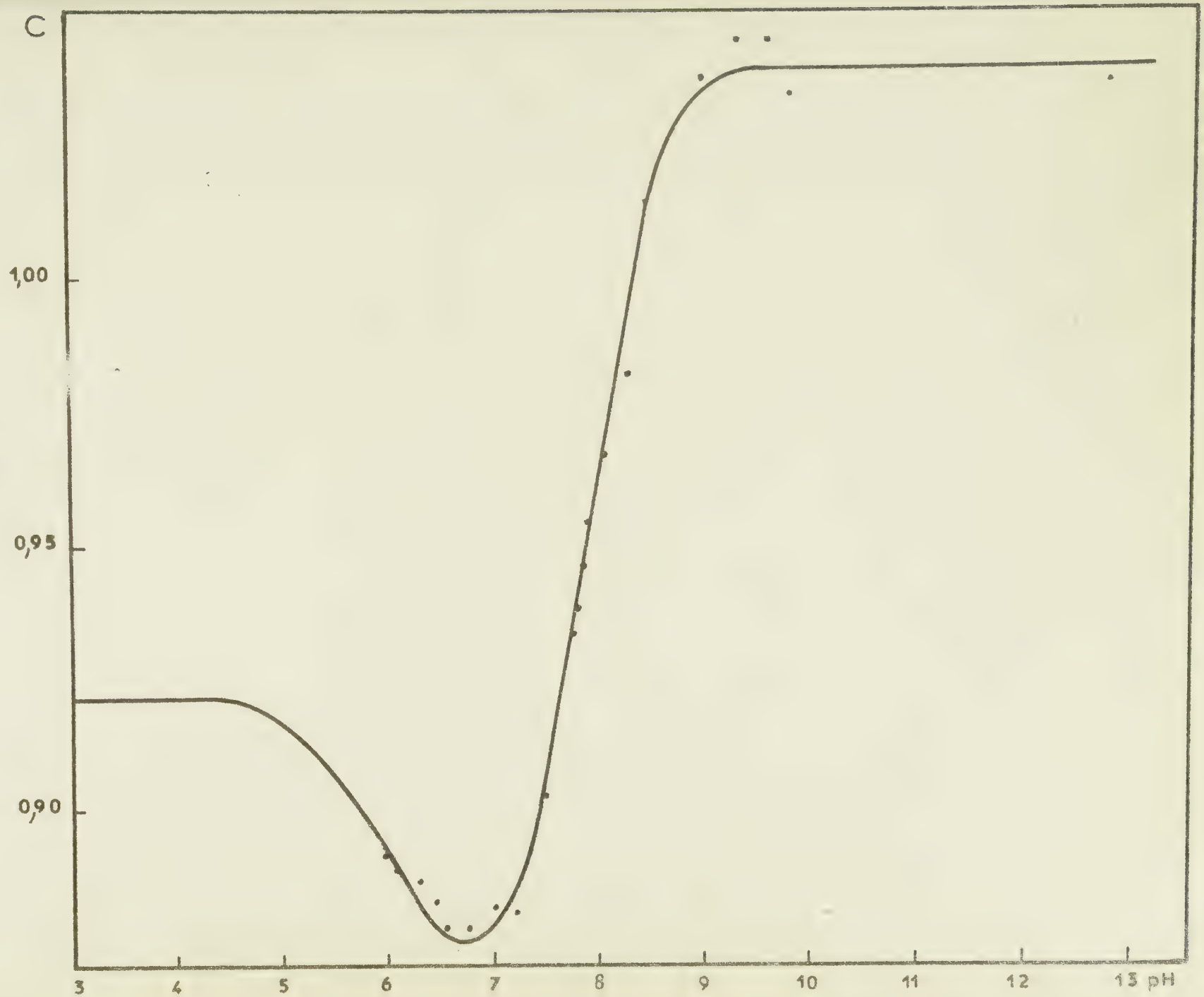
Courbe C = f(pH)

pour la DH-2,6 An

$c \simeq 5.10^{-5}M$

L = 4 cm

$C = D_{400nm} + D_{402nm}$



CHAPITRE III

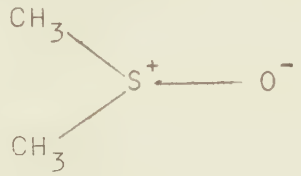
DISSOCIATION ACIDE DES DIHYDROXYANTHRAQUINONES-9,10

DANS LE DIMETHYLSULFOXYDE ANHYDRE

I - LE SOLVANT DIMETHYLSULFOXYDE (DMSO)

Le DMSO est un solvant dipolaire aprotique dont la constante diélectrique est $\mathcal{D}$ = 45 (40) et le moment dipolaire μ = 4,3 D (41). Ce solvant dissout facilement les molécules polarisables organiques et minérales et solvate plus facilement les cations que les anions. Cette grande affinité du DMSO pour les cations est due à l'existence de deux centres donneurs d'électrons dans la molécule:

- L'atome d'oxygène, centre de forte densité électronique, peu polarisable, bien représenté par la formule limite (1)



se lie fortement au proton.

- L'atome de soufre possède un doublet d'électrons libres et peut fonctionner comme donneur fortement polarisable. C'est le cas des complexes que donne le DMSO avec le palladium (42). MOREL (1) et LE DEMEZET (43) montrent qu'il en est de même avec Ag^+. Cet exemple confirme bien le caractère de donneur ambivalent d'électrons face aux acides "durs" et "mous" (44) déjà signalé par MARTIN et ses collaborateurs (45).

D'une manière générale, le DMSO solvate davantage les petits cations que les gros; mais dans le cas des cations alcalins, le lithium mis à part, la taille de l'ion ne semble pas influer beaucoup sur sa solvatation.

En ce qui concerne les anions, ils sont beaucoup moins solvatés que les cations; en effet, la charge positive localisée sur le soufre est nettement moins accessible que la charge négative de l'oxygène (41). La solvatation des anions augmente avec leur taille. D'autre part, KOLTHOFF (31) signale que pour les acides dont l'anion a une charge délocalisée la différence d'acidité entre l'eau et le DMSO est bien moindre que pour les acides avec anion à charge localisée.

Les molécules contenant un groupement hydroxyle sont associées par liaison hydrogène avec le DMSO. CAIRNS et ses collaborateurs (46) proposent deux modes d'association pour les phénols

(I) (II)

en précisant que (I) doit être prédominant. Le DMSO est une base si forte qu'il brise certaines liaisons hydrogène intramoléculaires et rend les acides qui les possèdent comparables à des acides dépourvus de telles liaisons (31).

Le DMSO a été l'objet de plusieurs mises au point qui portent à la fois sur ses propriétés de réactif et sur ses propriétés de solvant (11,13,14,45,47,48). C'est un solvant dissociant comme le laisse prévoir la valeur de sa constante diélectrique. Une étude conductométrique de solutions de sels dans ce solvant (49) ne montre pas d'écarts suffisants à la loi d'ONSAGER pour en déduire l'existence de paires d'ions.

Dans le DMSO il y a compétition entre le solvant et les anions A^- pour donner des liaisons hydrogène avec l'acide HA

$$A^- + DMSO \ldots HA \rightleftarrows A^- \ldots\ldots HA + DMSO$$

Le résultat est que l'homoconjugaison y est moins importante que dans d'autres solvants dipolaires aprotiques. KOLTHOFF (31) signale que la constante de formation de l'ion homoconjugué $K_h(HA_2^-)$ est 100 fois plus petite dans le DMSO que dans l'acétonitrile.

Le DMSO est plus basique que l'eau (31,50) et nettement moins acide. L'espèce la plus basique pouvant exister dans ce solvant est l'anion méthylsulfinyle $CH_3\ SO\ CH_2^-$, base conjuguée du DMSO, découvert par COREY (70).

LE DEMEZET (43) a proposé pour le produit ionique de ce solvant pK = 33,3 ± 0,5. La valeur 17,3 proposée par REDDY (53) peut être maintenant écartée.

II - ETUDE GENERALE DE LA DISSOCIATION DES ACIDES ET DES BASES DANS LE DMSO .-

Les travaux concernant la dissociation des acides et des bases dans le DMSO sont relativement récents. De nombreuses valeurs de constante d'acidité mesurées dans le DMSO ont été publiées. Il faut séparer ces mesures en deux catégories: d'une part celles de KOLTHOFF et collaborateurs (31,53,54), de RITCHIE (50, 55,56), de JASINSKI (57,58,59,60), de LE DEMEZET (43) et de JAMBON (61) donnant directement les valeurs du pK_a dans le DMSO; d'autre part celles de STEINER (51,62,63,64), de STEWART (65,66) et de BOWDEN (67,68) qui sont obtenues par la méthode des indicateurs de HAMMETT et donnent des pK dans l'eau. Dans la première catégorie de mesures, deux méthodes ont été utilisées : la potentiométrie (31,43,50,53,54,55,56,57,61) et la spectrophotométrie d'absorption (31,53,54). En général, l'accord entre les mesures concernant un même couple acide-base est satisfaisant. Cependant, on note pour les acides benzoïques et acétiques une certaine dispersion des valeurs. La cause de ces divergences peut être attribuée à la dissociation incomplète des sels alcalins d'acide faible (69). Les résultats obtenus par la méthode de HAMMETT semblent beaucoup plus contestables (43).

III - ETUDE DE LA DISSOCIATION DES DIHYDROXYANTHRAQUINONES-9,10 DANS LE DMSO .-

Les dihydroxyanthraquinones sont suffisamment solubles dans le DMSO pour envisager la potentiométrie comme moyen de détermination de leurs constantes de dissociation. Malheureusement, les pK_a élevés de ces composés nous obligent à travailler à des pH élevés et nous n'avons pu obtenir à ces pH une réponse stable du couple électrode de verre-électrode $Ag/AgNO_3$ avec les électrodes de verre Radiometer du type B utilisées. Cette difficulté rencontrée pour la stabilisation du potentiel à des pH élevés a déjà été signalée par KOLTHOFF (31) et RITCHIE (50).

L'emploi de l'électrode à hydrogène nous était interdit à cause du pouvoir oxydant des produits à étudier.

Nous avons donc préféré utiliser la spectrophotométrie d'absorption dans le domaine des longueurs d'onde visibles.

Cette méthode, comme nous l'avons vu page 22, ne permet pas de déterminer les constantes apparentes de dissociation sans faire l'hypothèse que la concentration des paires d'ions est négligeable devant celle des ions. Cette hypothèse est renforcée par les deux considérations suivantes : la forte constante diélectrique du solvant, comme nous l'avons vu page 42, favorise la dissociation des paires d'ions et, dans le cas des DH-n,n'An, nous avons affaire à de gros anions qui ont une tendance faible à rester groupés sous forme de paires d'ions.

D'autre part, nous avons vu que dans le DMSO le taux d'homoconjugaison est faible et nous avons envisagé de négliger son influence dans la détermination des constantes de dissociation. Pour voir si cette approximation est correcte, nous avons réalisé une étude qualitative qui consiste à doser par conductométrie les diverses DH-n,n'An par la n-butylamine dans le DMSO. Les courbes obtenues (fig.15) ne présentent pas de maximum de conductivité au voisinage du point de demi-neutralisation. Cette particularité, comme nous l'avons vu page 17, est l'indice d'un taux d'homoconjugaison faible. Nous négligerons donc l'influence de l'homoconjugaison.

Pour une solution de DH-n,n'An dans le DMSO, nous pouvons envisager la compétition entre les groupements carbonyle et le solvant pour la formation de liaisons hydrogène avec les hydroxyles en position α. ARNAUD (71), dans une étude de la transition de transfert de charge dans la 2-hydroxyacétophénone, a montré que ce produit avait la même structure dans le DMSO que dans les solvants inertes. On peut donc en déduire que la 2-hydroxyacétophénone est chélatée dans le DMSO et qu'il en est sans doute de même pour les DH-n,n'An ayant un hydroxyle en position α. Les hydroxyles en position β forment des liaisons hydrogène avec le solvant.

1) <u>Description de la méthode de détermination des constantes de dissociation</u>.

Nous avons utilisé des solutions tampon obtenues en mélangeant une solution d'amine B avec une solution d'acide chlorhydrique en proportions telles que l'on ait toujours une concentration 0,01M en chlorhydrate. Ces solutions ont l'avantage de ne pas absorber dans le domaine des longueurs d'onde utilisées et d'être

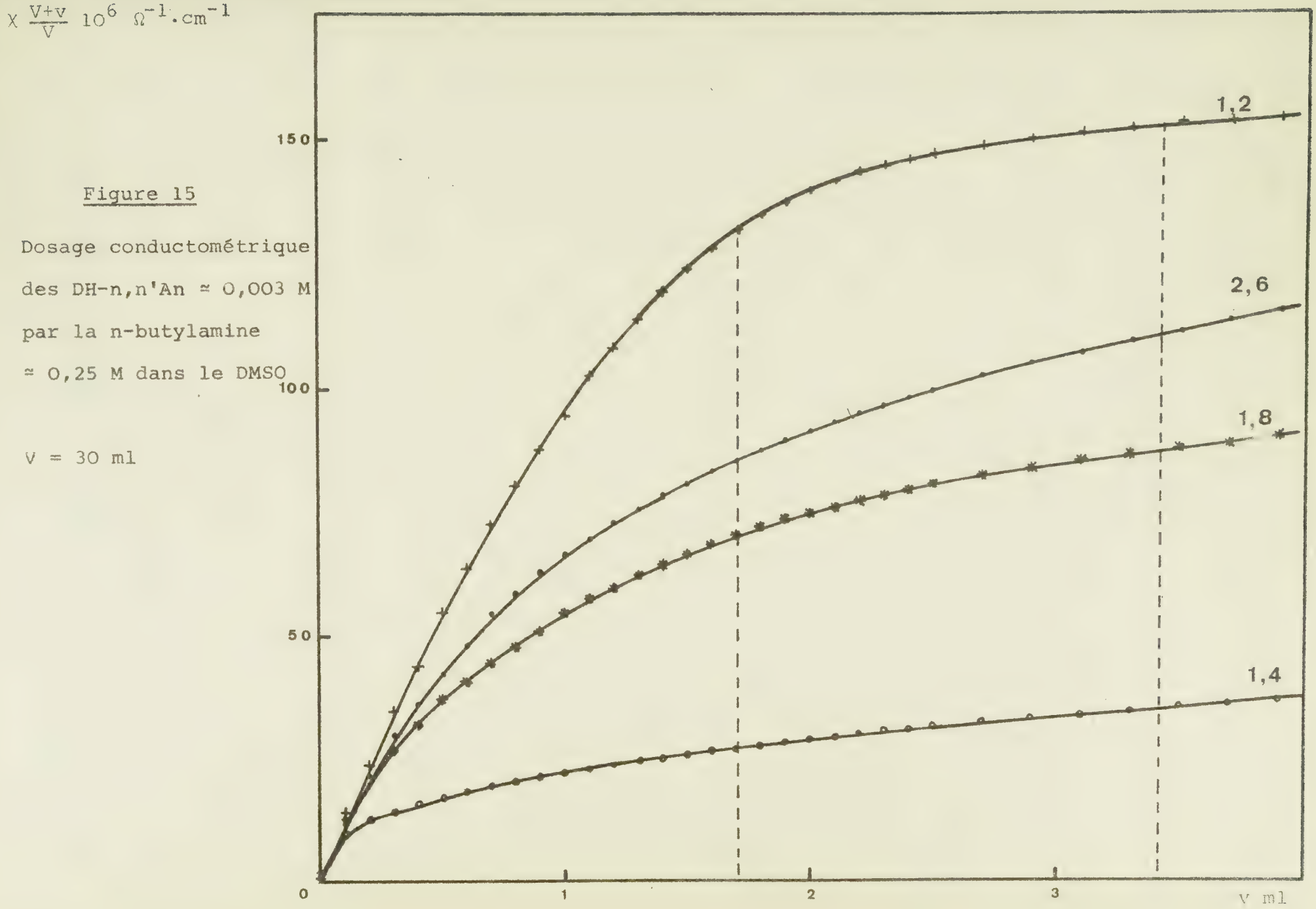


Figure 15

Dosage conductométrique des DH-n,n'An ≃ 0,003 M par la n-butylamine ≃ 0,25 M dans le DMSO

V = 30 ml

relativement stables. Le calcul du pH de ces solutions peut être effectué à l'aide de l'équation (I-12) si l'on connaît le pK_a de l'amine.

KOLTHOFF (31) et LE DEMEZET (43) ont donné des valeurs de pK_a pour un certain nombre d'amines.

Nous pouvons supposer que les chlorhydrates d'amines ne sont pas entièrement dissociés dans le DMSO. En effet, nous avons vu page 13 que les sels du type R_3NHX sont faiblement dissociés dans les solvants dipolaires aprotiques. D'autre part, l'anion Cl^- qui est relativement petit sera peu solvaté. Nous avons essayé de montrer que la dissociation du chlorhydrate de n-butylamine n'était pas totale. Pour cela nous avons utilisé la spectrophotométrie d'absorption. Nous avons préparé une solution tampon en mélangeant 20 ml d'une solution ≈ M/20 de n-butylamine et 10 ml d'une solution ≈ M/20 de HCl. 15 ml de cette solution ont été prélevés, on a ajouté 1 ml d'une solution de bleu de bromothymol 3.10^{-4}M et on a complété à 25 ml avec du DMSO. La densité optique à 640 nm de cette solution dans une cuve de 1 cm d'épaisseur était D=0,438. Ensuite, 7,5 ml de la solution tampon ont été prélevés, on a ajouté 1 ml de la même solution de bleu de bromothymol et on a complété à 25 ml avec du DMSO, la densité optique à la même longueur d'onde était alors D=0,392. Donc on peut conclure que la dilution fait varier le pH de la solution tampon d'une valeur importante, ce qui semble indiquer que le chlorhydrate n'est pas complètement dissocié dans le solvant.

Le degré de dissociation α du sel peut être évalué par une méthode spectrophotométrique.

Le bleu de bromothymol est un acide HIn; nous pouvons donc écrire :

$$HIn \rightleftarrows H^+ + In^-$$

$$\text{et} \quad K_a(HIn) = \frac{a_{In^-} \cdot a_{H^+}}{a_{HIn}} \qquad \text{(III-1)}$$

L'équation (I-7) permet de calculer le pH

$$pH = pK_a(HIn) + \log \frac{c_{In^-}}{c_{HIn}} + \log \frac{y_{In^-}}{y_{HIn}} \qquad \text{(III-2)}$$

Nous supposons que le sel $BuNH_3In$ est complètement dissocié dans le DMSO, ce qui est vraisemblable étant donné la grosseur de l'anion In^- et la faible concentration utilisée en spectrophotométrie.

La quantité $\frac{C_{In^-}}{C_{HIn}}$ peut être reliée aux densités optiques D, D_{HIn} et D_{In^-} (L4).

$$D = L\varepsilon_{HIn}\, C_{HIn} + L\, \varepsilon_{In^-}\, C_{In^-} \qquad \text{(III-3)}$$

$$D_{HIn} = L\, \varepsilon_{HIn} \cdot C^* \qquad \text{(III-4)}$$

$$D_{In^-} = L\, \varepsilon_{In^-} \cdot C^* \qquad \text{(III-5)}$$

$$C^* = C_{HIn} + C_{In^-} \qquad \text{(III-6)}$$

d'où :

$$pH = pK_a(HIn) + \log \frac{D - D_{HIn}}{D_{In^-} - D} + \log \frac{y_{In^-}}{y_{HIn}} \qquad \text{(III-7)}$$

D'autre part, l'équation (I-12) permet de relier le pK_a de la n-butylamine au pH. Nous pouvons écrire :

$$\log \frac{C_B^*}{\alpha_{BHX} \cdot C_{BHX}^*} = pH - pK_a(BH^+) - \log \frac{y_B}{y_{BH^+}} \qquad \text{(III-8)}$$

$$\log \frac{C_B^*}{\alpha_{BHX} \cdot C_{BHX}^*} = pK_a(HIn) + \log \frac{D - D_{HIn}}{D_{In^-} - D} + \log \frac{y_{In^-}}{y_{HIn}} \;\ldots\ldots$$

$$\ldots\ldots - pK_a(BH^+) - \log \frac{y_B}{y_{BH^+}} \qquad \text{(III-9)}$$

y_B et y_{HIn}, facteurs d'activité de molécules, seront pris égaux à 1 d'où :

$$\log \alpha_{BHX} = pK_a(BH^+) - pK_a(HIn) - \log \frac{D - D_{HIn}}{D_{In^-} - D} + \log \frac{C_B^*}{C_{BHX}^*} \;\ldots\ldots$$

$$\ldots\ldots - \log y_{In^-} - \log y_{BH^+} \qquad \text{(III-10)}$$

Cette formule permet de calculer α_{BHX} si tous les termes sont connus.

L'équation de DEBYE et HÜCKEL (I-13) nous permet de calculer y_{In^-} et y_{BH^+}

Dans le DMSO à 25°C

$A = 1,12$

$B = 0,39$

$\mathring{a} = 6$ Å

A la force ionique utilisée ici nous pouvons négliger le terme bI.

Pour déterminer D et D_{In^-} nous nous sommes placé à $\lambda = 640$nm où seule la forme In^- absorbe, on a alors $D_{HIn} = 0$.

D_{In^-} a été déterminé en plaçant dans une fiole 1 ml d'une solution de bleu de bromothymol 3.10^{-4}M, 5 ml d'une solution de n-butylamine 0,19M et en complétant à 25 ml avec du DMSO. La densité optique de cette solution était D = 0,784.

D a été mesuré en plaçant dans une fiole 1 ml de la même solution de bleu de bromothymol, 5 ml d'une solution de HCl 0,05M, 2 ml d'une solution de n-butylamine 0,19M et en complétant à 25 ml avec du solvant. La densité optique de cette solution était D = 0,415.

Nous avons utilisé les valeurs de pK_a données par KOLTHOFF (31) :

n-butylamine $pK_a(BH^+) = 11,1$

bleu de bromothymol $pK_a(HIn) = 11,3$

La valeur de la force ionique ne peut être calculée que si l'on connaît le degré de dissociation du sel. Nous calculerons donc une première valeur de $\log \alpha_{BHX}$ pour une force ionique de 0,01 et par approximations successives nous arriverons aux valeurs :

$$\log \alpha = -0,414$$

$$\alpha = 0,385$$

$$\log y_{In^-} = \log y_{BH^+} = -0,06$$

Les mélanges tampon amine-chlorhydrate d'amine ne nous permettent pas de déterminer le pK_a du second hydroxyle de DH-n,n'An. Pour obtenir ce pK_a il faudrait utiliser des mélanges plus basiques; mais les mélanges très basiques dans le DMSO sont instables et par conséquent peu utilisables pour des mesures spectrophotométriques. Nous nous sommes donc limité à la déter-

mination du premier pK_a. Cette détermination ne semble pas génée par la présence d'un deuxième groupement acide dans la molécule. Tout se passe comme si les valeurs des deux pK_a étaient beaucoup plus éloignées l'une de l'autre dans le DMSO que dans l'eau.

Pour la détermination de pK_{a_1} nous n'avons donc pas à tenir compte de la présence d'ions $A^=$ dans la solution et la méthode de THAMER et VOIGT n'est plus nécessaire.

A une longueur d'onde donnée

$$D = L\,\varepsilon_1\,C_{H_2A} + L\,\varepsilon_2\,C_{HA^-} \qquad \text{(III-11)}$$

et $$C^*_{H_2A} = C_{H_2A} + C_{HA^-} \qquad \text{(III-12)}$$

La combinaison de ces deux équations donne :

$$D = L\,C_{H_2A}(\varepsilon_1-\varepsilon_2) + L\,\varepsilon_2\,C^*_{H_2A} \qquad \text{(III-13)}$$

Quand la forme H_2A existe seule : $D_1 = L\,C^*_{H_2A}\,\varepsilon_1$ (III-14)

Quand la forme HA^- existe seule : $D_2 = L\,C^*_{H_2A}\,\varepsilon_2$ (III-15)

$$C_{H_2A} = \frac{D - D_2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \qquad \text{(III-16)}$$

et $$C_{HA^-} = \frac{D_1 - D}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \qquad \text{(III-17)}$$

$$\frac{C_{HA^-}}{C_{H_2A}} = \frac{D_1 - D}{D - D_2} \qquad \text{(III-18)}$$

La combinaison de cette équation avec (II-1) donne :

$$K'_{a_1} = a_{H^+} \cdot \frac{D_1 - D}{D - D_2} \qquad \text{(III-19)}$$

d'où : $$D = D_2 + \frac{a_{H^+} \cdot (D_1 - D)}{K'_{a_1}} \qquad \text{(III-20)}$$

Cette équation est représentée par une droite $D=f\{a_{H^+}.(D_1-D)\}$ de pente $\frac{1}{K'_{a_1}}$ et d'ordonnée à l'origine D_2.

La mesure de D à différents pH nous permet de tracer cette droite et de déterminer K'_{a_1}.

Cette méthode ne nécessite pas la connaissance de la valeur de D_2 pour calculer la constante de dissociation. Dans le cas de notre étude cela est très avantageux car nous n'avons pas eu besoin d'utiliser des solutions très basiques dans le DMSO.

2) Résultats :

Les résultats obtenus sont consignés dans le TABLEAU II. Les pentes des droites ont été déterminées par la méthode des moindres carrés.

TABLEAU II

Constantes de dissociation des DH-n,n'An dans le diméthylsulfoxyde anhydre

	Mélanges tampon utilisés	n° fig.	pK_{A_1}
DH-1,2 An	Diphénylguanidine + chlorhydrate et pipéridine + chlorhydrate	21	10,2
DH-1,4 An	n-butylamine + chlorhydrate	22	12,2
DH-1,5 An	n-butylamine + chlorhydrate	23	12,2
DH-1,8 An	n-butylamine + chlorhydrate	24	11,1
DH-2,6 An	n-butylamine + chlorhydrate	25	11,7

Nous ne donnons pour les valeurs de pK_a qu'un seul chiffre après la virgule car les pK_a des amines ne sont pas connues avec une meilleure précision.

Nous avons fait l'hypothèse suivante : le degré de dissociation des chlorhydrates de diphénylguanidine et de pipéridine est le même que celui du chlorhydrate de n-butylamine.

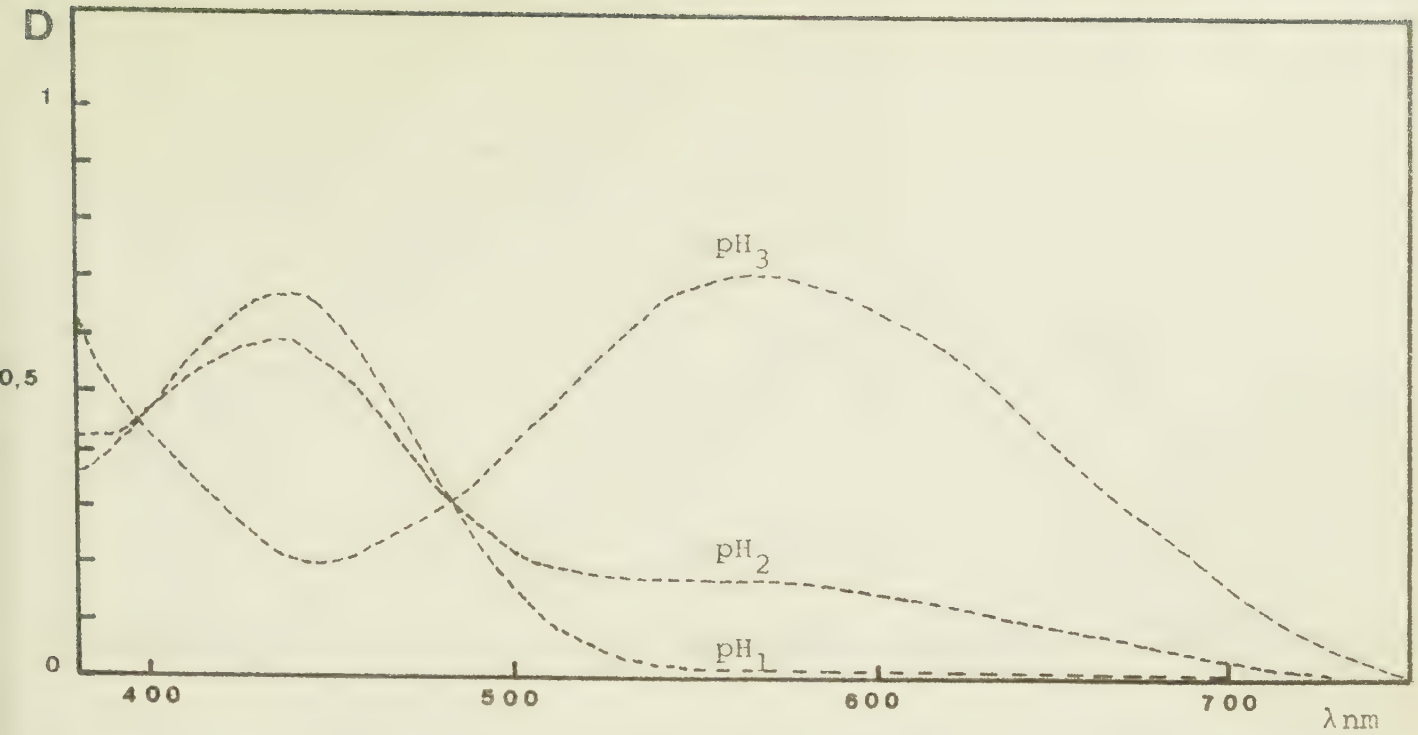


Figure 16 .- Spectres électroniques de la DH-1,2 An à différents pH, en solution dans le DMSO anhydre

$pH_1 < pH_2 < pH_3$

$c = 1,2.10^{-4}M$ L = 1 cm

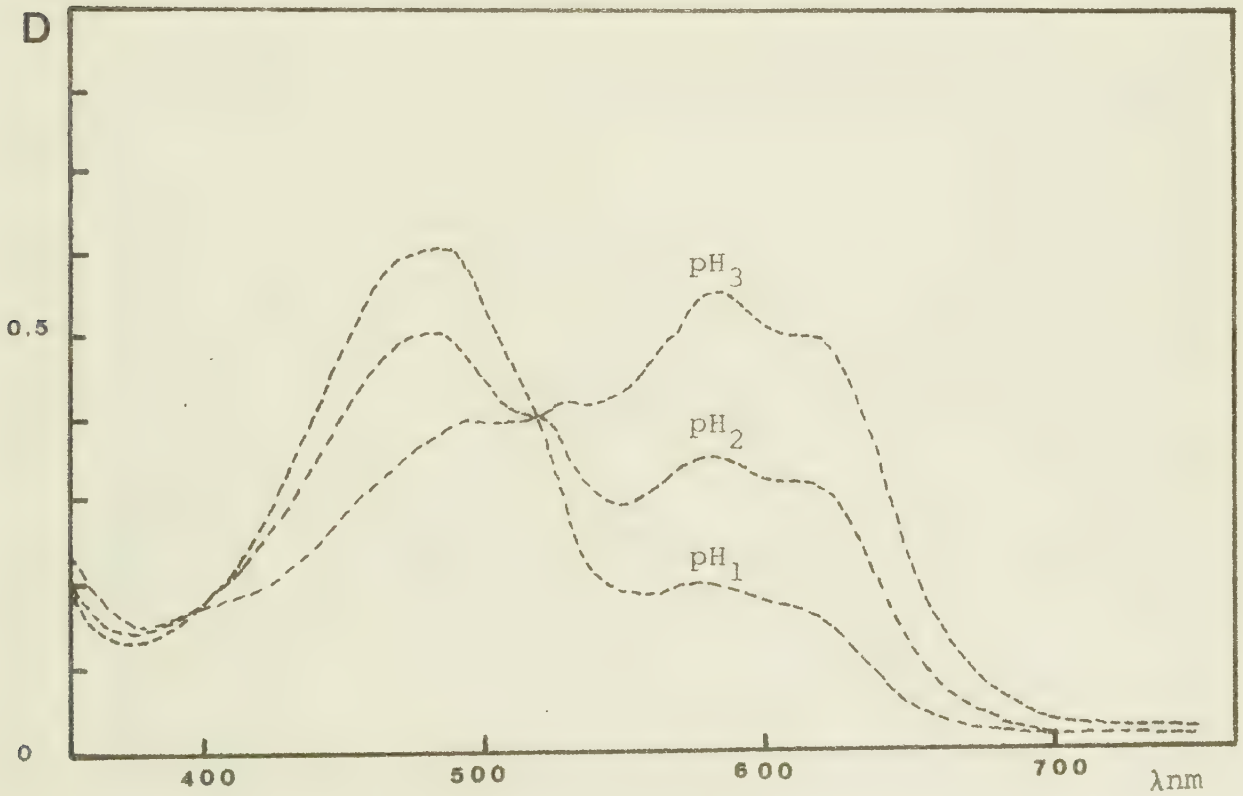


Figure 17 .- Spectres électroniques de la DH-1,4 An à différents pH, en solution dans le DMSO anhydre

$pH_1 < pH_2 < pH_3$ $c = 8.10^{-5}M$ L = 1 cm

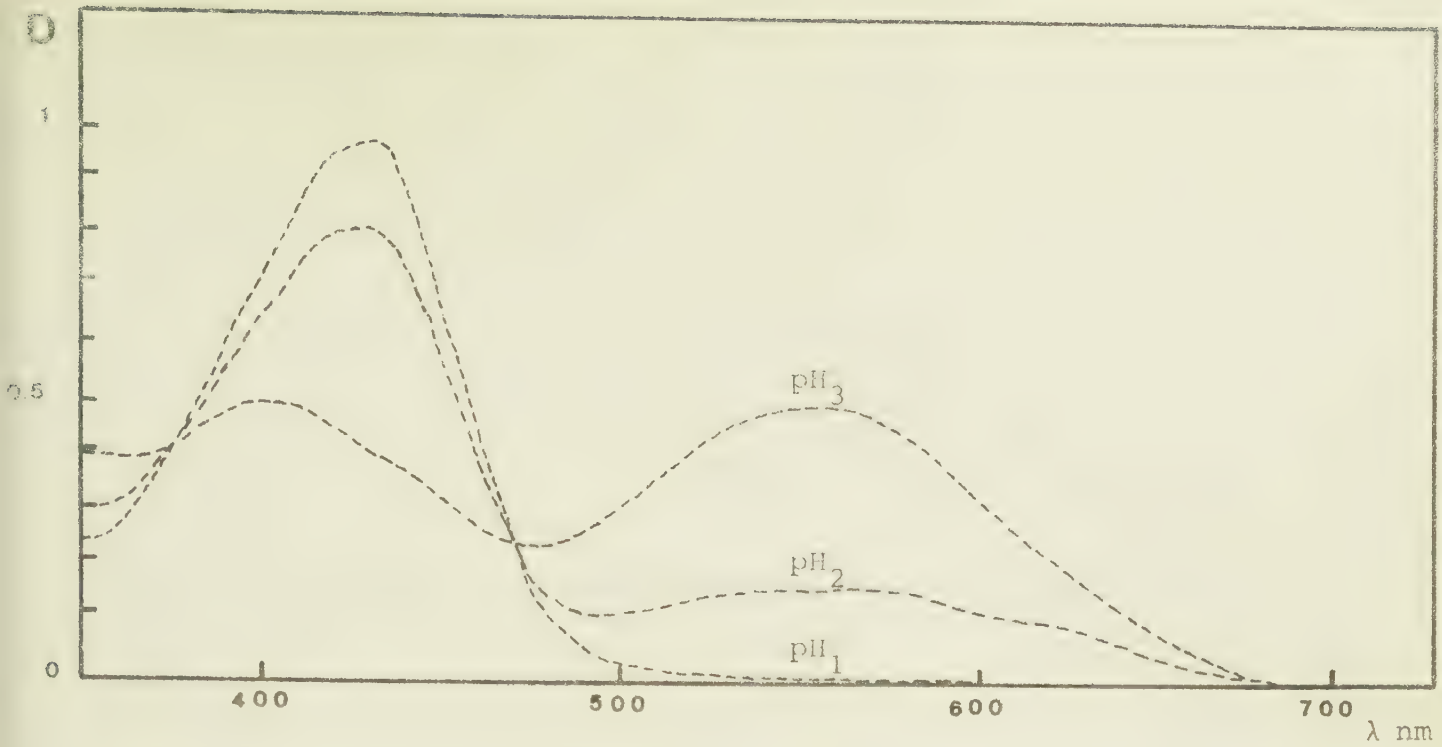


Figure 18 .- Spectres électroniques de la DH-1,5 An à différents pH, en solution dans le DMSO anhydre

$pH_1 < pH_2 < pH_3$ $c = 1.10^{-4}M$ L = 1 cm

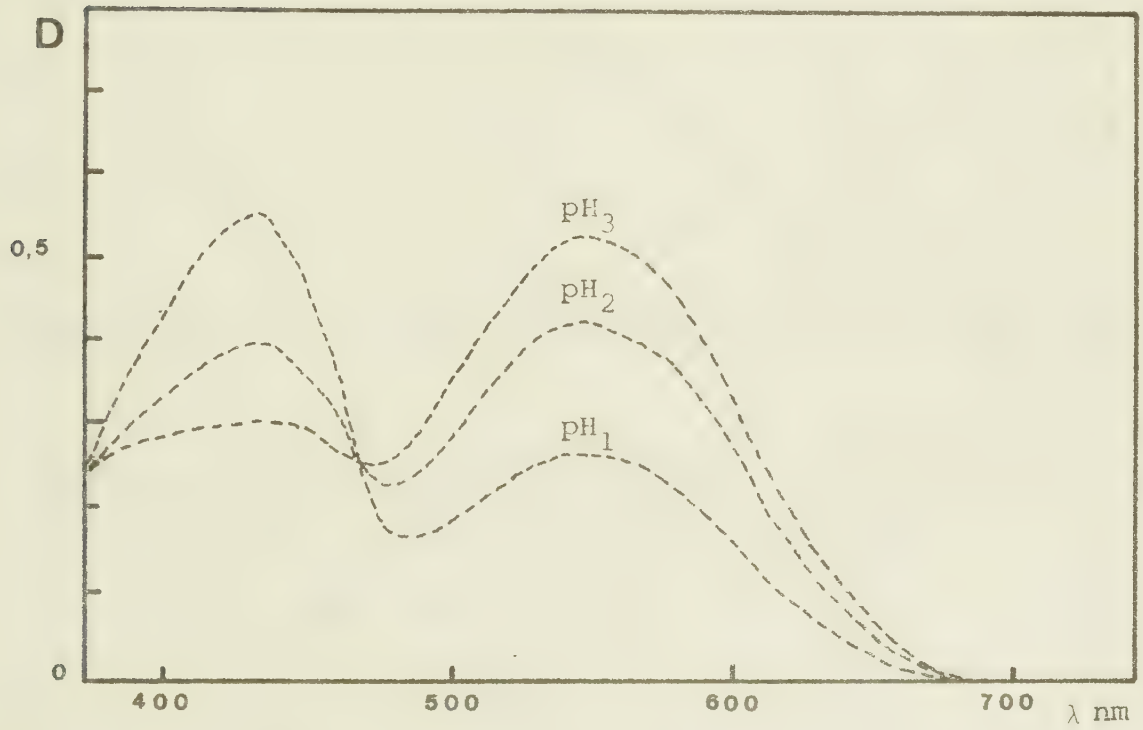


Figure 19 .- Spectres électroniques de la DH-1,8 An à différents pH, en solution dans le DMSO anhydre

$pH_1 < pH_2 < pH_3$ $c = 8.10^{-5}M$ L = 1 cm

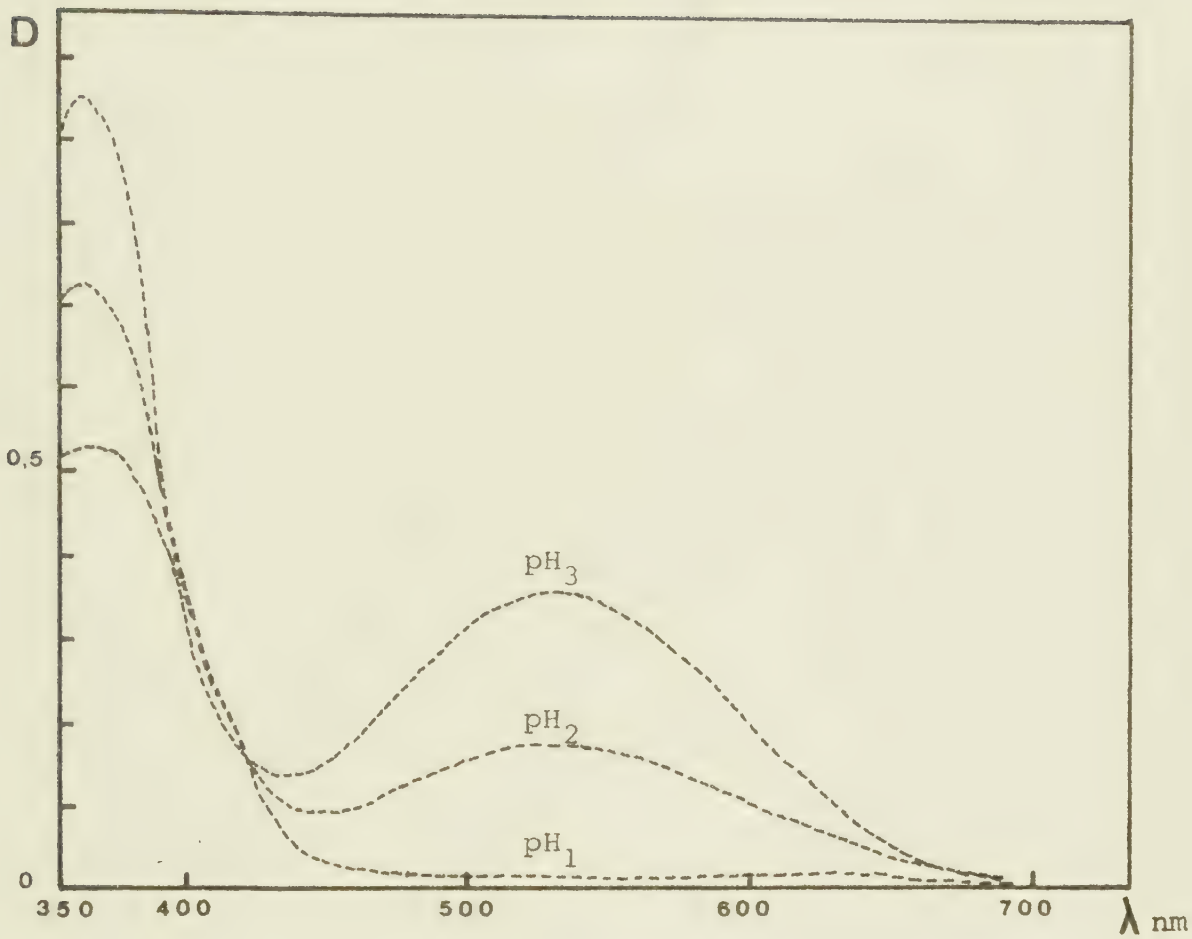


Figure 20 .- Spectres électroniques de la DH-2,6 An à différents pH en solution dans le DMSO anhydre

$pH_1 < pH_2 < pH_3$

$c = 2.10^{-4} M$

L = 1 cm

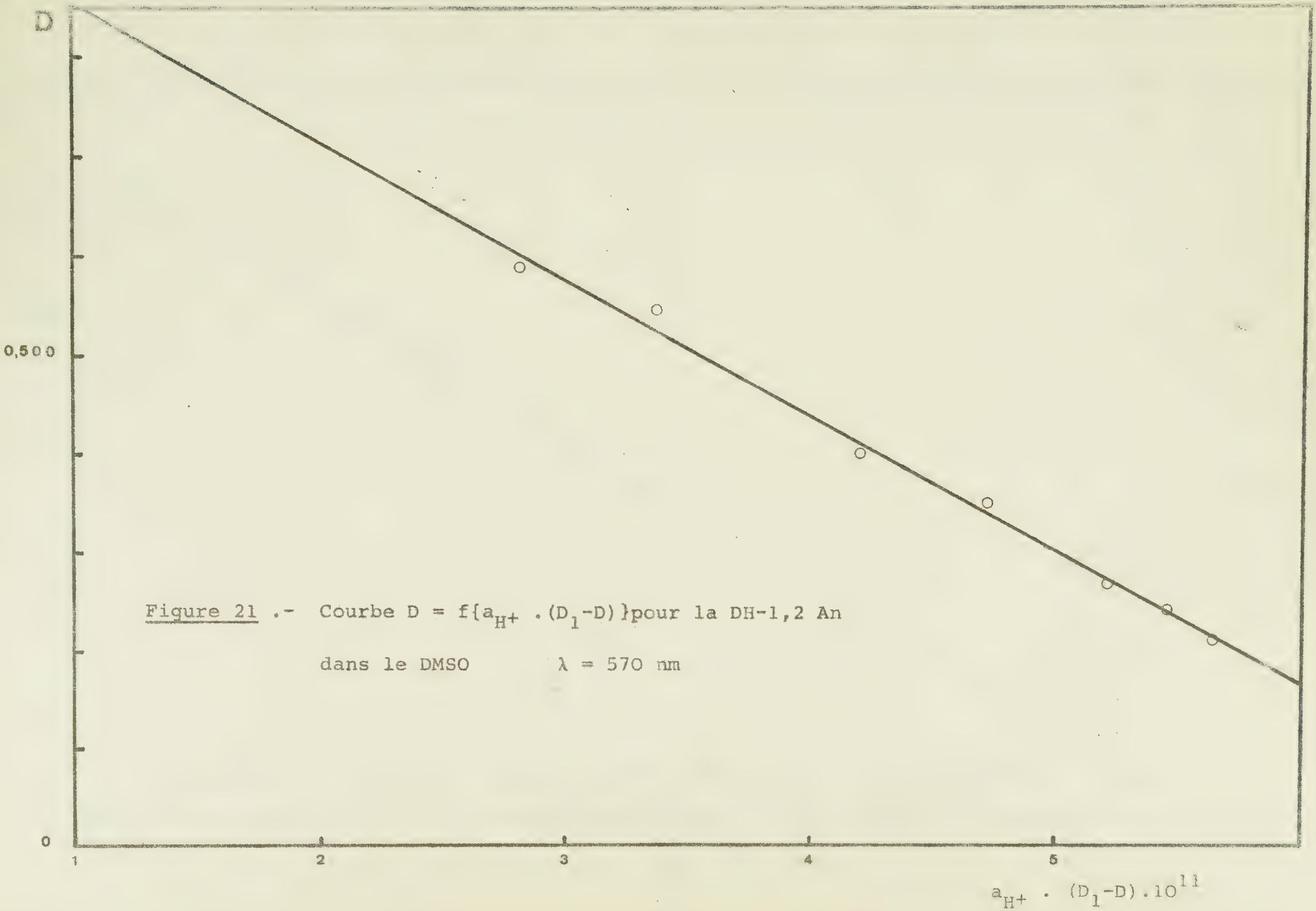


Figure 21 .- Courbe $D = f\{a_{H^+} \cdot (D_1-D)\}$ pour la DH-1,2 An dans le DMSO $\lambda = 570$ nm

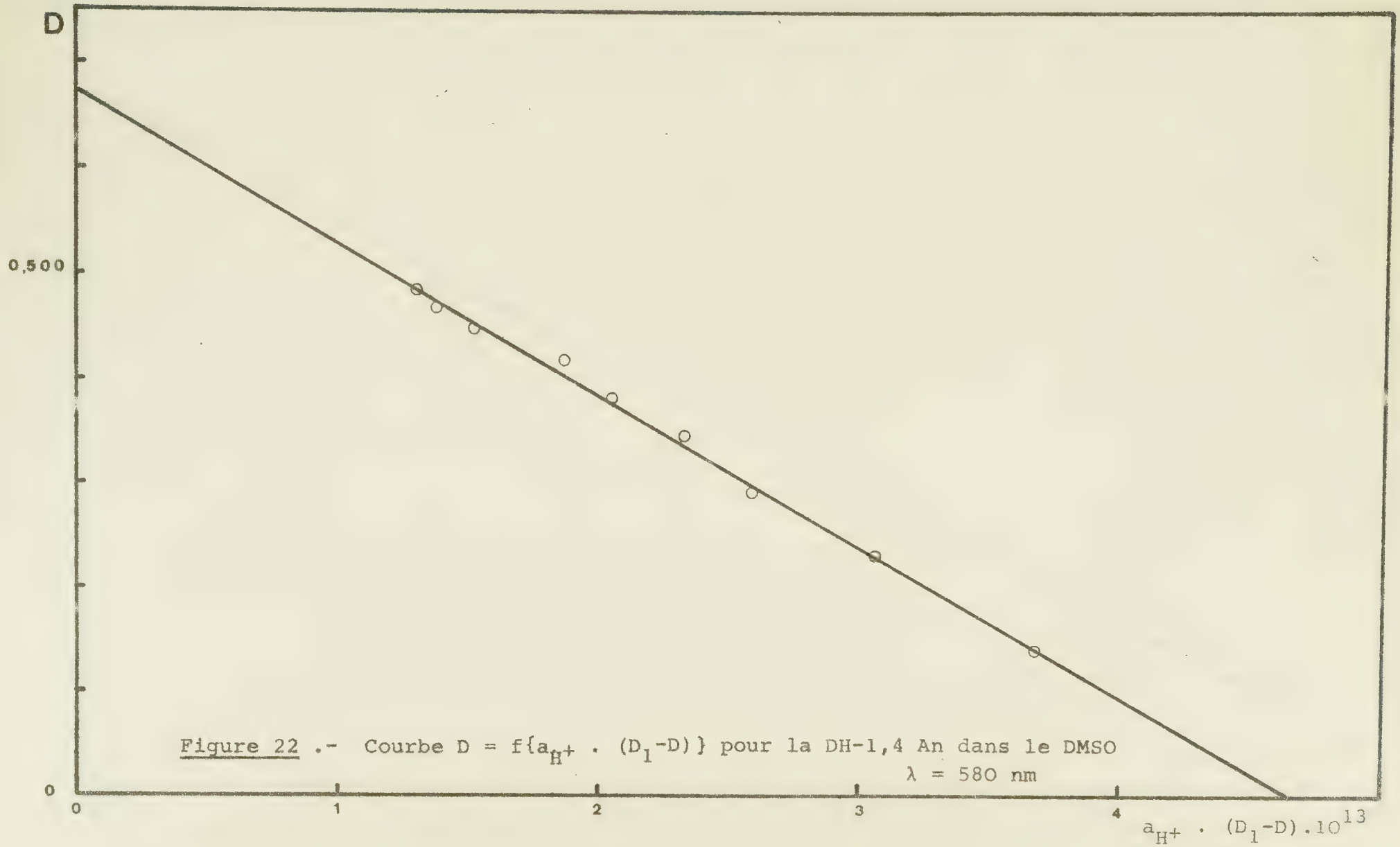


Figure 22 .- Courbe $D = f\{a_{H^+} \cdot (D_1-D)\}$ pour la DH-1,4 An dans le DMSO
$\lambda = 580$ nm

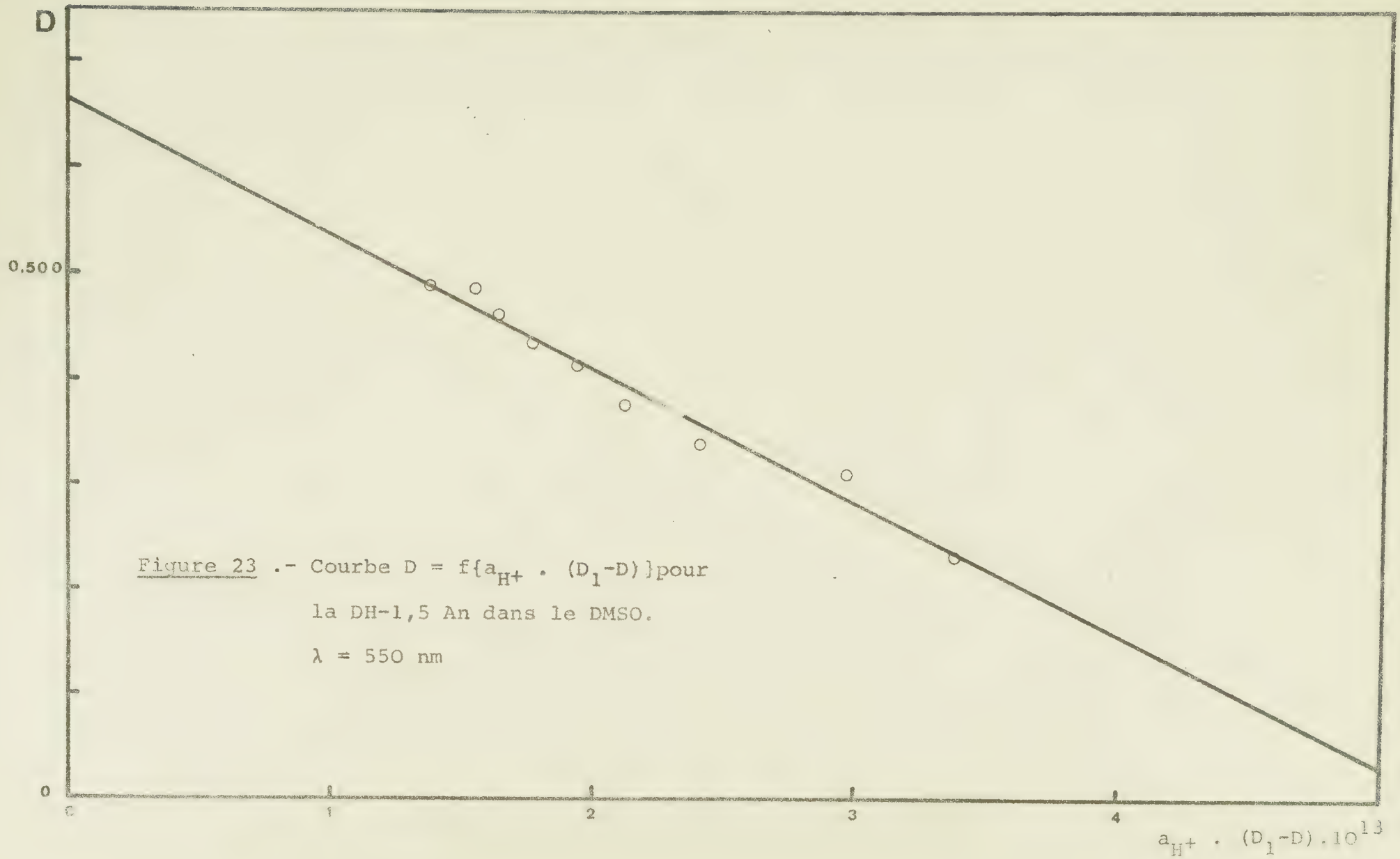


Figure 23 .- Courbe $D = f\{a_{H^+} \cdot (D_1-D)\}$ pour la DH-1,5 An dans le DMSO.

λ = 550 nm

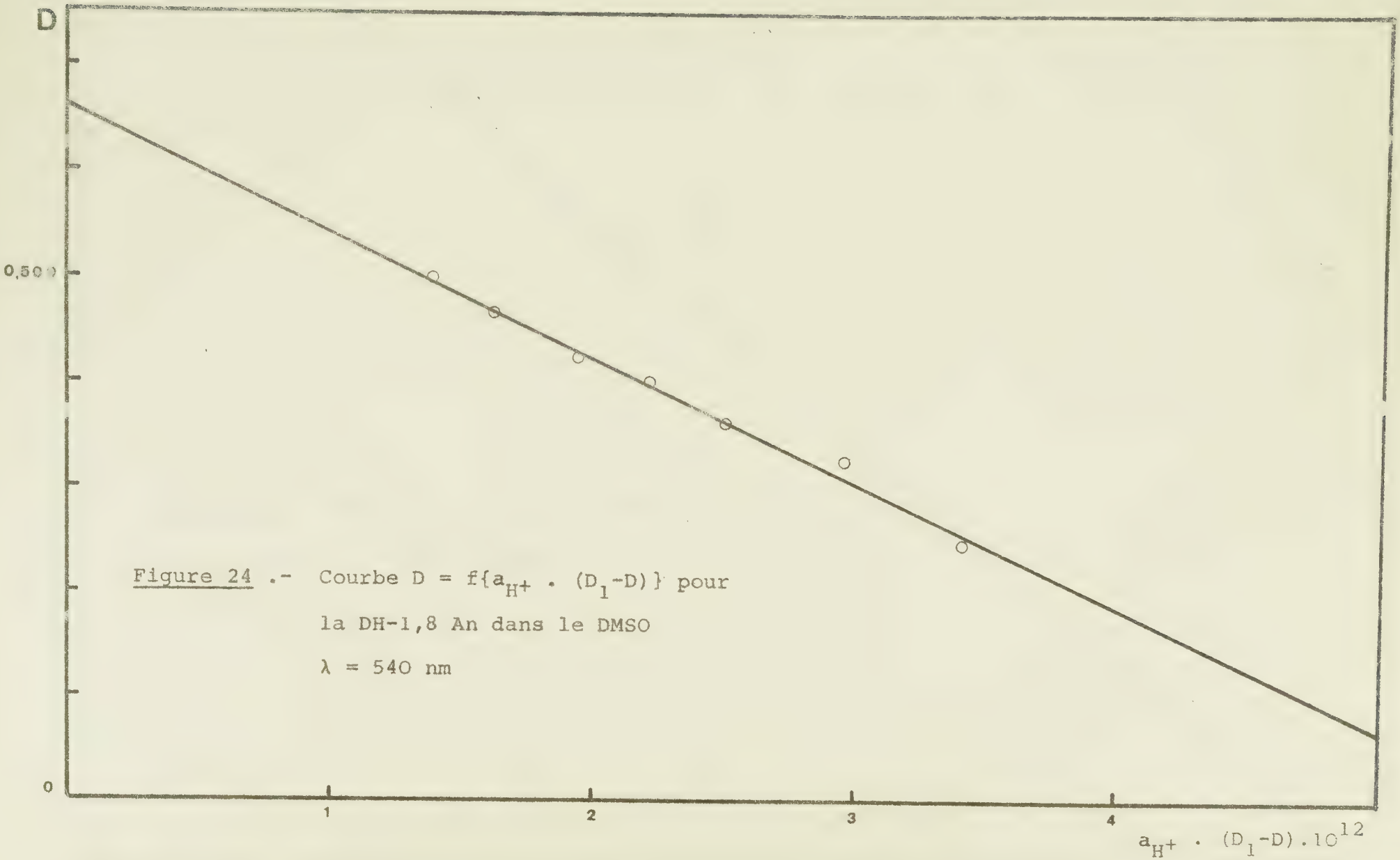


Figure 24 .- Courbe $D = f\{a_{H^+} \cdot (D_1-D)\}$ pour la DH-1,8 An dans le DMSO

λ = 540 nm

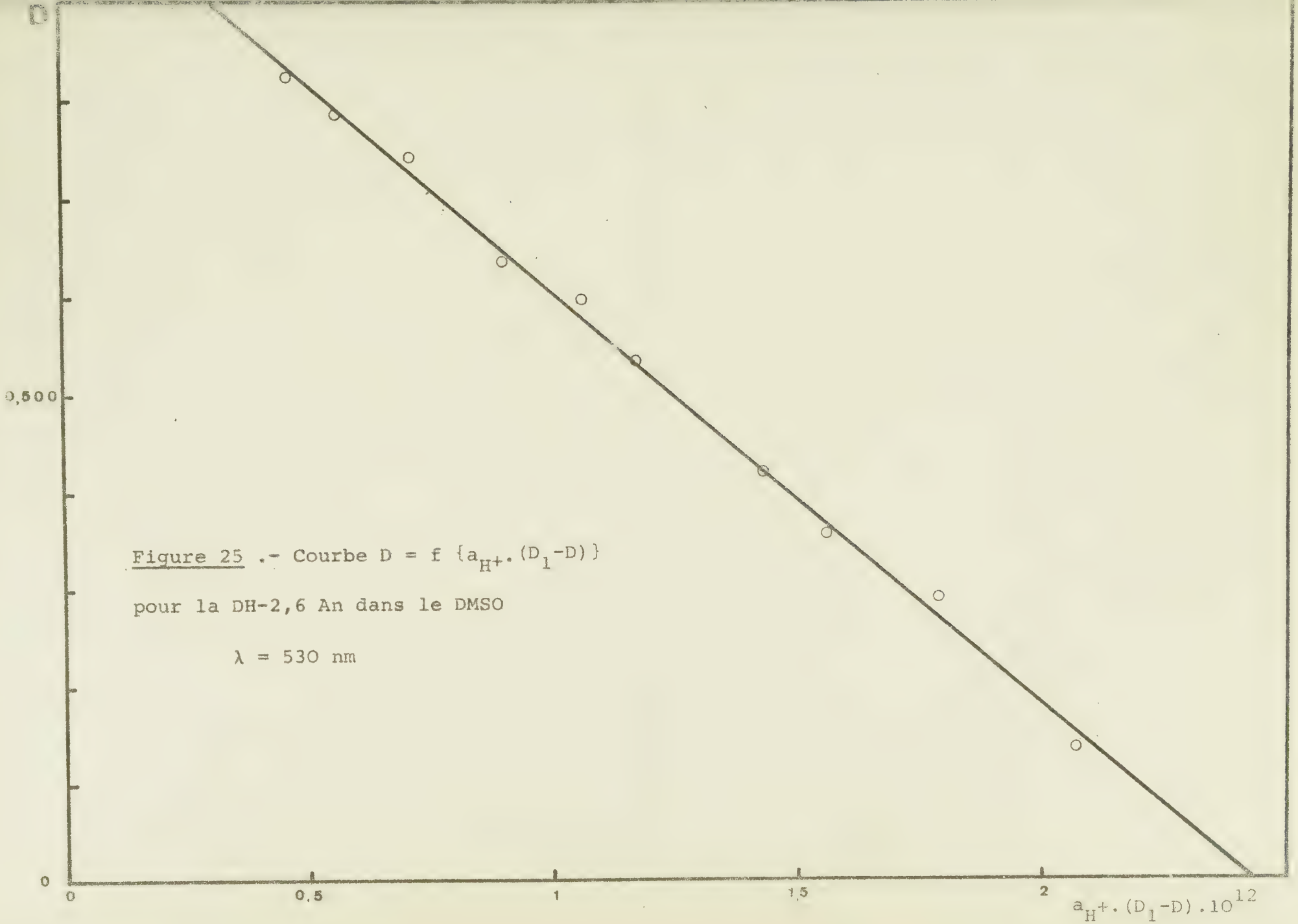


Figure 25 .- Courbe $D = f\{a_{H^+}.(D_1-D)\}$

pour la DH-2,6 An dans le DMSO

$\lambda = 530$ nm

CHAPITRE IV

COMPARAISON ENTRE LA DISSOCIATION DES DIHYDROXYANTHRAQUINONES-9,10 DANS L'EAU ET DANS LE DMSO

I - CONSTANTES DE DISSOCIATION .-

Nous avons rassemblé dans le TABLEAU III les valeurs des pK_a dans l'eau et dans le DMSO; nous avons joint à ces valeurs les résultats provenant de la littérature et correspondant à divers solvants.

En examinant les résultats obtenus dans l'eau, nous constatons que l'acidité des hydroxyles β est plus grande que celle des phénols. En effet, pour la DH-2,6 An pK_{a_1}=6,22 , pK_{a_2}=8,28 et pour la DH-1,2 An pK_{a_1}=7,45 alors que nous avons pour le phénol pK_a=9,99 , pour le β naphtol pK_a=9,57 (à 19,5°C)(L7) et pour l'anthrol-2 pK_a=9,92 (72).

Ce renforcement de l'acidité peut être interprété par l'effet inductif attractif des oxygènes des carbonyles sur les électrons des doublets non partagés des oxygènes des hydroxyles. Cet effet inductif est accentué par la délocalisation due aux électrons π des noyaux. Si deux hydroxyles coexistent sur le même noyau, ils exercent un effet inductif attractif l'un sur l'autre, ce qui se traduit par un renforcement de l'acidité.

Dans le cas de la DH-1,2 An, où l'hydroxyle β est adjacent à l'hydroxyle α, on s'attendrait à une valeur de pK_{a_1} inférieure à 6,22. Il n'en est rien comme nous l'avons vu ci-dessus. Il faut donc proposer l'existence d'une chélation entre l'hydrogène de l'hydroxyle β et l'oxygène de l'hydroxyle α avec formation d'un cycle à cinq atomes; mais comme le signale PAULING (L8) la liaison hydrogène ne peut pas être forte dans ce cas car la distance oxygène-oxygène est grande et l'atome d'hydrogène de l'hydroxyle n'est pas bien dirigé vers l'atome d'oxygène de l'hydroxyle en α.

Lorsqu'un hydroxyle se trouve en α d'un carbonyle, l'accroissement de son acidité paraît être atténué par la chélation. Nous avons dans ce cas formation d'un cycle à six atomes qui permet une liaison hydrogène forte. Si nous considérons, comme il est généralement admis, la liaison hydrogène comme une attraction électrostatique du proton par un atome de très forte électronégativité (73,L9), nous pouvons dire que la chélation est d'autant plus forte que l'acidité intrinsèque de l'hydroxyle est plus grande. L'acidité apparente peut être affaiblie par une forte

TABLEAU III

Constantes de dissociation des DH-n,n'An dans divers solvants

	Dans l'eau		Dans DMSO	Dans l'eau 18°C (74) (75)		Dans l'alcool à 96% (76)		Dans dioxanne-eau 50% en volume 25°C *		Dans dioxanne-eau 75% en volume 30°C (77)	Dans dioxanne-eau 70% en volume 25°C (78)	
	pK_{a_1}	pK_{a_2}	pK_{a_1}	pK_{a_1}	pK_{a_2}	pK_{a_1}	pK_{a_2}	pK_{a_1}	pK_{a_2}	pK_{a_1}	pK_{a_1}	pK_{a_2}
DH-1,2 An	7,45 ± 0,08	11,80 ± 0,08	10,2	8,18	11,94	5,4		8,02 ± 0,04	12,42 ± 0,07	10,73 ± 0,03	9,93	-16,37
DH-1,4 An	9,90 ± 0,08	11,18 ± 0,08	12,2	9,51		8,8					12,23	13,92
DH-1,5 An	9,49 ± 0,08	11,05 ± 0,08	12,2	10,36							12,66	15,23
DH-1,8 An	8,30 ± 0,04	12,46 ± 0,04	11,1	8,10		6,9				13,06 ± 0,02	11,89	15,15
DH-2,6 An	6,22 ± 0,03	8,28 ± 0,03	11,7	6,05		5,6	7,4				10,32	12,75

* Les valeurs indiquées dans cette colonne ont été déterminées par nous-même lors d'un essai d'étude potentiométrique .

chélation (nous appelons ici acidité intrinsèque l'acidité qu'aurait l'hydroxyle s'il n'y avait pas liaison hydrogène).

Pour les hydroxyles α, nous avons pK_{a_1} =9,90 pour la DH-1,4 An et pK_{a_1} =9,49 pour la DH-1,5 An, c'est-à-dire que l'acidité est comparable à celle des phénols. La chélation semble annuler le renforcement d'acidité dû à l'effet inductif.

La valeur de pK_{a_1} trouvée pour la DH-1,8 An semble indiquer que la chélation est faible pour l'un des hydroxyles.

Les valeurs de pK_{a_2} montrent que la chélation est forte pour les deuxièmes hydroxyles en α et qu'elle est exceptionnellement forte dans le cas de la DH-1,8 An.

Dans le DMSO les produits, classés par pK_a croissant, sont placés dans le même ordre que dans l'eau sauf la DH-2,6 An qui subit lors du passage de l'eau au DMSO une variation importante de pK_a. Le ${}^{s}\delta pK_a$ (TABLEAU V) est du même ordre de grandeur pour les DH-1,2 An , DH-1,4 An , DH-1,5 An et DH-1,8 An, mais beaucoup plus grand pour la DH-2,6 An.

II - INDICES D'ACIDITE .-

Nous avons calculé les indices d'acidité définis par la formule (I-21) dans l'eau et le DMSO. Nous avons utilisé pour ce calcul la valeur 33,3 proposée par LE DEMEZET (43) pour le produit ionique du DMSO. Les valeurs obtenues sont consignées dans le TABLEAU IV.

Nous voyons, en examinant ces valeurs, que les DH-n,n'An sont des acides plus forts dans le DMSO que dans l'eau. Nous avons porté sur un graphique (fig.26) les valeurs de ${}^{DMSO}X_1$ en fonction de ${}^{W}X_1$. Les points figuratifs des DH-1,2 An , DH-1,4 An , DH-1,5 An et DH-1,8 An sont à peu près alignés alors que le point figuratif de la DH-2,6 An est nettement à part.

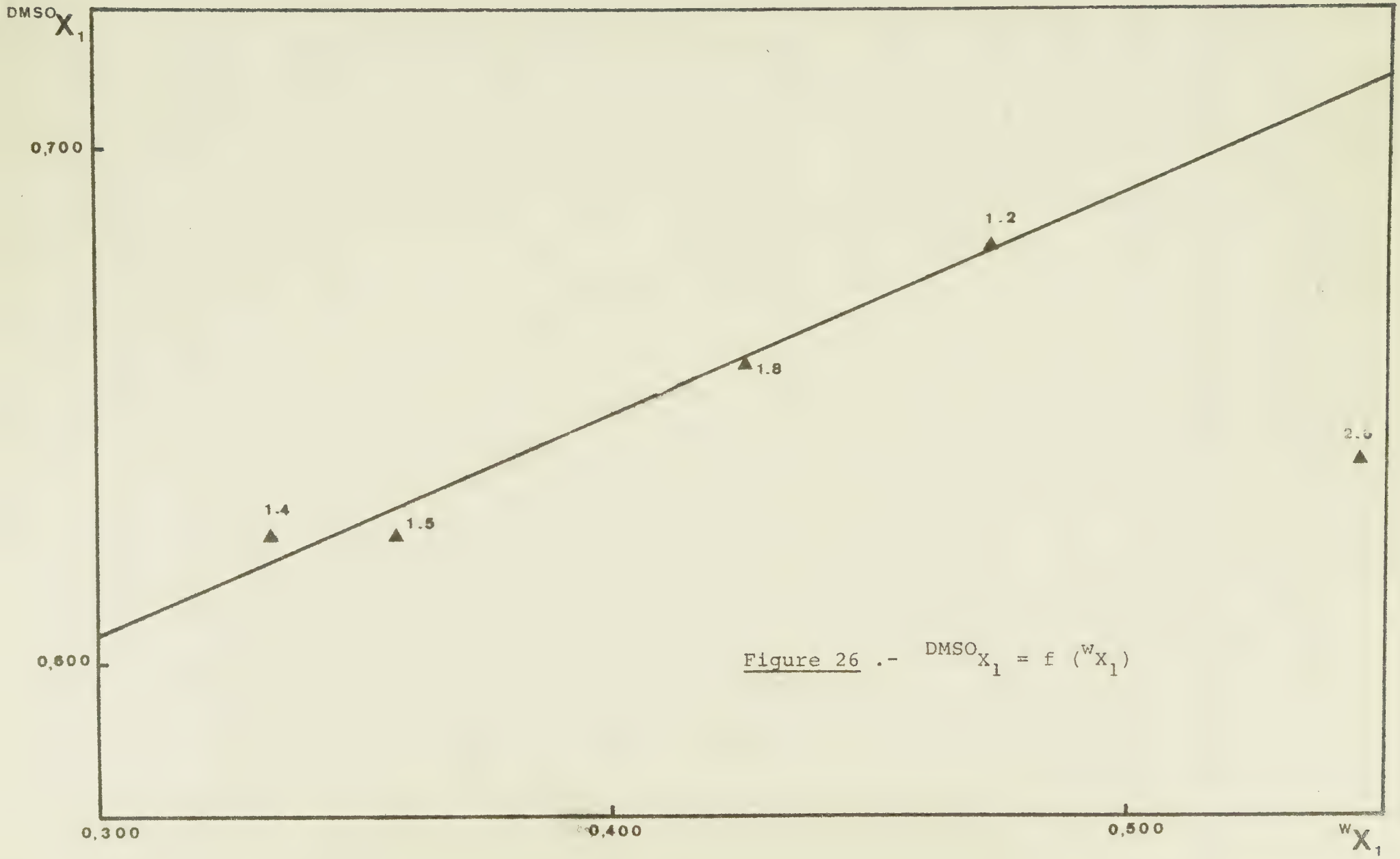


Figure 26 .- $^{DMSO}X_1 = f\ (^{W}X_1)$

TABLEAU IV

Indices d'acidité des DH-n,n'An dans l'eau et le DMSO

	$^{w}X_1$	$^{w}X_2$	$^{DMSO}X_1$
DH - 1,2 An	0,474	0,225	0,681
DH - 1,4 An	0,334	0,261	0,625
DH - 1,5 An	0,358	0,268	0,625
DH - 1,8 An	0,426	0,188	0,658
DH - 2,6 An	0,545	0,427	0,639

III - FACTEURS DE TRANSFERT. SOLVATATION .-

Nous avons mesuré les solubilités des DH-n,n'An dans le DMSO à 25°C et, en utilisant les valeurs des solubilités dans l'eau de ces corps données par HÜTTIG (74) pour la même température, nous avons pu calculer à l'aide de l'équation (I-30) les facteurs de transfert des molécules pour le passage de l'eau au DMSO. Ces valeurs consignées dans le TABLEAU V montrent que les molécules sont plus solvatées dans le DMSO que dans l'eau, ce qui peut s'expliquer facilement. Ces molécules, malgré la présence de groupements hydrophiles, possèdent un squelette carboné hydrophobe très important et prennent place difficilement au sein de l'eau fortement structurée. Leur solvatation sera plus grande dans un solvant qui peut donner, comme l'eau, des liaisons hydrogène avec les groupements hydroxyle mais qui est faiblement structuré et dans lequel les interactions de dispersion sont grandes.

La différence de solvatation est à peu près la même pour les DH-1,2 An , DH-1,4 An et DH-2,6 An; par contre, elle est plus faible pour la DH-1,8 An et encore plus faible pour la DH-1,5 An.

En utilisant la valeur de $g_+(H^+) = -5,8$ donnée par LE DEMEZET (43) on peut calculer $g_+(HA^-)$ pour les cinq anions.

Ces valeurs figurent dans le TABLEAU V. On constate en examinant ces valeurs que les anions sont moins solvatés dans le DMSO que dans l'eau; mais leur solvatation dans ce solvant semble quand même relativement importante si on la compare à celles des ions Cl^-(g_+=8,4) et $CH_3CO_2^-$(g_+=12,2) (43).

Ce phénomène est normal puisqu'il s'agit de gros ions qui sont, comme nous l'avons vu précédemment, plus solvatés par le DMSO que des ions plus petits.

Nous noterons d'autre part que g_+ est plus grand pour les DH-1,5 An et DH-2,6 An ce qui peut indiquer pour ces anions, de dimension certainement très voisine de celle des ions isomères, une délocalisation plus faible de la charge négative. Ceci peut s'expliquer pour la DH-1,5 An par la distance plus grande séparant la charge négative du cycle chélaté et pour la DH-2,6 An par l'absence de cycle chélaté.

TABLEAU V

Grandeurs de transfert des DH-n,n'An et de leurs ions

	$p^{w}K_{a_1}$ dans l'eau	$p^{s}K_{a_1}$ dans DMSO	$^{s}\delta_{p}K_{a_1}$	^{w}S (H_2A) mole/l	^{s}S (H_2A) mole/l	$g_t(H_2A)$	$g_t(HA^-) + g_t(H^+)$	$g_t(HA^-)$
DH-1,2 An	7,45	10,2	2,8	$2,48.10^{-6}$	$4,42.10^{-1}$	- 5,3	- 2,5	3,3
DH-1,4 An	9,90	12,2	2,3	$1,54.10^{-7}$	$2,50.10^{-2}$	- 5,2	- 2,9	2,9
DH-1,5 An	9,49	12,2	2,7	$1,19.10^{-6}$	$9,38.10^{-4}$	- 2,9	- 0,2	5,6
DH-1,8 An	8,30	11,1	2,8	$6,60.10^{-6}$	$4,90.10^{-2}$	- 3,9	- 1,1	4,7
DH-2,6 An	6,22	11,7	5,5	$1,25.10^{-6}$	$5,28.10^{-1}$	- 5,6	- 0,1	5,7

C H A P I T R E V

ETUDE DES DIHYDROXYANTHRAQUINONES-9,10

PAR SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION DANS L'INFRAROUGE

La faible solubilité de ces produits dans les solvants habituellement employés en spectrographie IR rend leur étude difficile.

Dans le tétrachlorure de carbone, si les DH-1,2 An et DH-1,8 An sont suffisamment solubles pour permettre de réaliser des spectres lisibles, les isomères 1,4 et 1,5 le sont beaucoup moins et la DH-2,6 An est pratiquement insoluble.

Dans le tétrachloréthylène, les solubilités sont à peu près les mêmes.

Le dioxanne-1,4 est un meilleur solvant de ces produits, mais il n'est pas utilisable sur toute l'étendue du spectre. Il permet d'étudier les fréquences $\nu_{(OH)}$ de 4000 à 3100 cm^{-1} et les fréquences $\nu_{(C=O)}$ de 1700 à 1500 cm^{-1}.

Les spectres obtenus présentent de nombreuses bandes (fig.27). Nous nous sommes seulement intéressé aux vibrations de valence des groupements hydroxyle et carbonyle (79). Les résultats obtenus sont consignés dans le TABLEAU VI. Nous voyons sur ce tableau qu'il y a trois sortes de bandes correspondant aux vibrations de valence des hydroxyles.

Pour la DH-1,2 An, nous observons une bande étroite située à 3531 cm^{-1} dans le cas de solutions dans le tétrachlorure de carbone et à 3538 cm^{-1} dans le cas de solutions dans le tétrachloréthylène. Le domaine 3570-3450 cm^{-1} est généralement indiqué (L10,L11) comme étant celui des liaisons intramoléculaires simples, c'est-à-dire non stabilisées par résonance, analogues à celle existant dans le diacétone alcool dont la fréquence caractéristique est située à 3484 cm^{-1} et dans le pyrocatéchol dont les fréquences d'absorption correspondent à 3612 cm^{-1} pour OH libre et 3571 pour OH chélaté. Les bandes dues à ce type de liaison sont étroites et d'intensité variable (L10). Nous pouvons donc attribuer les bandes indiquées ci-dessus pour la DH-1,2 An à une liaison intramoléculaire simple.

Sur les spectres de la DH-1,2 An, en solution dans le tétrachlorure et le tétrachloréthylène, on ne peut mettre en évidence, peut-être à cause de la faible concentration utilisée, la bande dans la région 3200-2500 cm^{-1} indiquée généralement comme celle des liaisons intramoléculaires stabilisées par résonance.

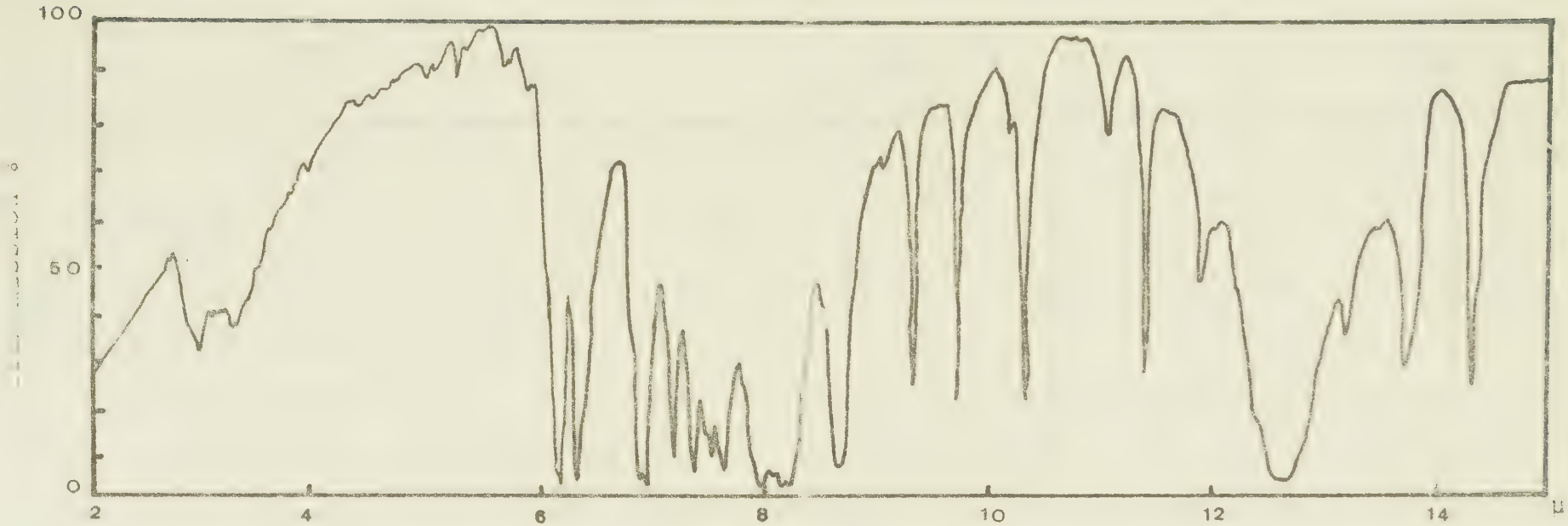


Figure 27 .- Spectre d'absorption I.R. de la DH-1,4 An à l'état solide dans K_{Br} (3 %)

TABLEAU VI

Vibrations de valence des groupements OH et C=O dans les DH-n,n'An

	Solvants	Concentrations des solutions	$\nu_{(OH)}$ cm^{-1}			$\nu_{(C=O)}$ cm^{-1}	
DH-1,2 An	Dioxanne-1,4 CCl_4 $Cl_2C = CCl_2$	$5,87.10^{-2}$ M $2,37.10^{-3}$ M $3,66.10^{-3}$ M	3531 (e) 3538 (e)	3244 (m)		1662	1632
DH-1,4 An	Dioxanne-1,4	$2,12.10^{-2}$ M					1621
DH-1,5 An	Dioxanne-1,4	$4,50.10^{-3}$ M					1621
DH-1,8 An	Dioxanne-1,4 CCl_4	$1,38.10^{-1}$ M $1,97.10^{-2}$ M			3072 (l)	1667	1621
DH-2,6 An	Dioxanne-1,4	$2,47.10^{-2}$ M		3241 (m)		1665	

(e) bande étroite

(m) bande de largeur moyenne

(l) bande large

La DH-1,8 An en solution dans le tétrachlorure présente une large bande dont le maximum est situé à 3072 cm^{-1}, cette bande peut être attribuée à une liaison intramoléculaire stabilisée par résonance analogue à celle existant dans la forme énolique de l'acétylacétone. Un léger épaulement à 3550 cm^{-1} pourrait être l'indice de l'existence d'une liaison intramoléculaire simple à côté de la précédente.

La faible solubilité des DH-1,4 An , DH-1,5 An et DH-2,6 An dans le tétrachlorure et le tétrachloréthylène interdit leur étude dans ces solvants.

Dans le dioxanne, nous ne pouvons mettre en évidence ni les bandes de fréquence voisine de 3530 cm^{-1} car, si elles existent, elles sont masquées par les bandes 3510 et 3575 cm^{-1} dues à l'eau introduite dans le dioxanne lors de la préparation des solutions (80), ni les bandes voisines de 3100 cm^{-1} car elles se situent dans une région de grande absorption du solvant. Ce dernier nous permet seulement de faire apparaître pour les DH-1,2 An et DH-2,6 An des bandes situées respectivement à 3244 et 3241 cm^{-1}. Cette fréquence a été attribuée par TANAKA (81) aux liaisons des hydroxyles β avec le dioxanne.

Les bandes correspondant aux vibrations de valence des carbonyles sont réparties en deux régions :

- la région 1670-1660 cm^{-1} qui est la région des bandes que nous attribuerons aux carbonyles libres,
- la région 1630-1620 cm^{-1} qui est la région des bandes que nous attribuerons aux carbonyles liés.

Tous les produits, sauf la DH-2,6 An montrent une bande du deuxième type. La chélation existe donc en présence de dioxanne.

Les bandes du premier type se rencontrent pour les DH-1,2 An , DH-1,8 An et DH-2,6 An. Ce sont des produits où existe un carbonyle qui ne peut pas, de par sa position, être lié à un hydroxyle.

Nous voyons que pour la DH-1,8 An la différence de fréquence, égale à 46 cm^{-1}, entre la bande due au carbonyle libre et la bande due au carbonyle lié, est supérieure à celle de 30 cm^{-1} existant pour la DH-1,2 An.

De nombreux auteurs ont réalisé des spectres IR des dihydroxyanthraquinones; mais, en raison de la faible solubilité de ces produits, les spectres ont été faits, soit à l'état vapeur (82,83), soit à l'état fondu (83), soit à l'état solide en suspension dans l'huile de paraffine (81 à 87), le perfluorokérosène (88), l'hexachlorobenzène (87) et KBr (77,89).

Quatre seulement de ces auteurs ont fait une étude en solution : LIDDEL (90) et BROCKMANN (91) dans le tétrachlorure, TANAKA (81) dans le dioxanne et FLETT (86) dans le tétrachlorure et le chloroforme.

Presque toutes les études des dihydroxyanthraquinones à l'état solide mettent en évidence une bande dans la région 3200-2800 cm^{-1}, région qui correspond aux liaisons intramoléculaires fortes. Seule la DH-2,6 An ne donne pas une telle bande. Pour les DH-1,2 An et DH-2,6 An, les mêmes études à l'état solide font apparaître une bande située entre 3400 et 3300 cm^{-1} région correspondant aux polymères de produits hydroxylés.

Les études à l'état vapeur de la DH-1,2 An montrent la disparition de la bande 3400-3300 cm^{-1} et son remplacement par une bande 3640-3625 cm^{-1} située dans le domaine des hydroxyles libres.

FLETT et TANAKA se sont surtout intéressés aux fréquences $\nu_{(C=O)}$ dans leur étude en solution.

LIDDEL fait mention d'une bande à 3540 cm^{-1} pour la DH-1,2 An et d'une bande à 3530 cm^{-1} pour la DH-1,4 An dans les spectres réalisés en solution dans le tétrachlorure.

BROCKMANN fait état d'une large bande à 3077 cm^{-1} pour la DH-1,8 An en solution dans le tétrachlorure.

BARUAH et SINGH (89) ont donné une description du spectre de la DH-1,4 An réalisé dans KBr (TABLEAU VII) en comparant les fréquences à celles de l'anthraquinone-9,10.

Les fréquences $\nu_{(C=O)}$ déterminées par tous ces auteurs sont sensiblement les mêmes que celles déterminées dans notre étude.

Les études faites par les différents auteurs cités semblent prouver qu'à l'état solide les dihydroxyanthraquinones

TABLEAU VII

Spectre IR de la DH-1,4 An à l'état solide (89)

Fréquences cm^{-1}	Type de vibration	Fréquences correspondantes dans l'anthraquinone-9,10 cm^{-1}
654	Déformation du squelette	660
682	Déformation du noyau	682
697	C - H déformation	693
726	Déformation du squelette	718
755	C - H déformation	765
793	O - H déformation dans le plan	---
853	O - H déformation hors du plan	---
943	C - H déformation	910
951	Déformation du squelette	937
966	C - H déformation	---
1026	"	1035
1070	"	1080
1148	O - H déformation de l'angle dans le plan	----
1149	C - H déformation	1149
1161	"	1168
1212	"	1210
1227	O - H déformation de l'angle dans le plan	----
1257	C - C Vibration de valence	1282
1308	"	----
1316	"	----
1334	"	----
1360	"	1371
1394	"	1392
1412	"	1412
1454	"	1455
1476	"	1469
1530	"	1532
1592	"	1595
1631	C = O vibration de valence	1672
1670	C - C vibration de valence	----
3075	C - H vibration de valence	3035
3420	"	----

présentent une ou deux liaisons intramoléculaires fortes et que les produits possédant des hydroxyles β sont polymérisés. A l'état vapeur existe toujours une liaison intramoléculaire forte, mais les hydroxyles β sont libres.

Dans la DH-1,2 An en solution dans le dioxanne-1,4 l'hydrogène de l'hydroxyle β semble lié à l'oxygène du dioxanne, comme en témoigne la bande 3244 cm^{-1}, plutôt qu'à l'oxygène de l'hydroxyle α comme c'est le cas dans l'eau. Le dioxanne brise donc la liaison hydrogène faible qui existait entre les deux hydroxyles.

La DH-2,6 An donne seulement des liaisons avec le solvant comme en témoigne la bande 3241 cm^{-1}.

L'étude IR en solution, dans la mesure où elle est possible, tend à nous faire préférer pour les DH-1,2 An, DH-1,4 An et DH-1,5 An les formules du type A dans lesquelles la chélation n'est pas stabilisée par résonance.

La DH-1,8 An s'accommode mal d'une telle formule qui n'explique pas la liaison hydrogène très forte responsable de la bande à 3072 cm^{-1}.

A ces résultats nous pouvons comparer quelques résultats obtenus par radiocristallographie. GUILHEM (92,93) conclue à la forme A pour la DH-1,5 An et la DH-1,2 An à l'état solide et note l'existence de liaisons hydrogène fortes entre les hydroxyles α et les carbonyles. D'autre part, cet auteur est en accord avec les résultats de la spectrographie IR pour dire qu'à l'état solide l'hydroxyle β n'est pas lié par liaison H à l'hydroxyle α mais au carbonyle d'une molécule voisine pour former des polymères.

Ces études radiocristallographiques montrent que, malgré la liaison hydrogène forte, à l'état solide, la distance carbone-oxygène dans le carbonyle lié est peu différente de la distance carbone-oxygène dans les carbonyles de l'anthraquinone-9,10.

	distance C = O	
DH-1,2 An	1,28 Å	(93)
DH-1,4 An	1,25 Å	(94)
DH-1,5 An	1,23 Å	(92)
Anthraquinone-9,10	1,24 Å	(95)

C H A P I T R E VI

ETUDE DES DIHYDROXYANTHRAQUINONES-9,10

PAR SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION DANS L'ULTRAVIOLET ET LE VISIBLE

La détermination des constantes de dissociation acide des DH-n,n'An par spectrophotométrie d'absorption ultraviolette et visible a nécessité l'enregistrement de nombreux spectres électroniques de ces composés. Dans ce chapitre nous avons essayé d'interpréter les diverses bandes apparaissant sur ces spectres.

I - TRANSITIONS ELECTRONIQUES DANS L'ANTHRAQUINONE-9,10 .-

L'anthraquinone-9,10 présente dans l'ultraviolet proche et le visible quatre bandes d'absorption que nous noterons I, II, III et IV. Les caractéristiques (λ et ε) de ces bandes sont indiquées sur le TABLEAU VIII.

TABLEAU VIII

Transitions électroniques dans l'anthraquinone-9,10

Solvant	Bande I λ en nm	Bande II λ en nm	Bande III λ en nm	Bande IV λ en nm	Réf.
Ethanol à 96°	252(50 000)	271(15 000)	324(5 200)		
Méthanol	250(95 500)	270(31 620)	325(10 470)		(96)
Dioxanne	251(50 120)	265(19 950) 275(12 590	323(5 012)	400 (79)	(97)
Chloroforme	254(50 000)	264(20 000) 274(16 000)	326(5 000)	404(100)	(98)

Les nombres entre parenthèses sont les ε.

L'interprétation du spectre électronique de l'anthraquinone-9,10 n'a pas fait l'objet, à ce jour, de beaucoup d'études; mais certaines bandes peuvent quand même être interprétées à l'aide des travaux de HARTMANN et LORENZ (97), NAGAKURA et KUBOYAMA (99), SIDMAN (100) et LEIBOVICI (101).

- La bande I de forte intensité apparaissant à 250-252nm peut être attribuée à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du benzène (^1B_b).

- La bande II d'intensité moyenne apparaissant à 270-271nm correspond à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du benzène (^1L_a).

- La bande III d'intensité faible apparaissant à 323-325nm est due aussi à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du benzène (^1L_b).

- Quant à la bande IV d'intensité très faible apparaissant à 400nm, elle est due à une transition $n \rightarrow \pi^*$ d'un électron du doublet de l'oxygène vers une orbitale antiliante du groupement C = O.

D'autre part, il est fort vraisemblable qu'il existe des bandes résultant d'un transfert de charge intramoléculaire π(benzène) $\rightarrow \pi^*$(C=O) ou n(C=O) $\rightarrow \pi^*$(benzène). Donc les bandes observées peuvent être des mélanges de bandes du benzène modifiées par les substitutions et de bandes de transfert de charge.

Les bandes indiquées ci-dessus se retrouvent dans le spectre de toutes les quinones (97,101,102).

En ce qui concerne la bande IV, il est intéressant de noter son déplacement en fonction de la nature de la quinone :

p.benzoquinone	naphtoquinone-1,4	anthraquinone-9,10
450nm	420nm	400nm

On constate l'existence d'un effet hypsochrome continu lors de l'agrandissement du cycle résonant. Selon PULLMAN (L12) deux facteurs peuvent contribuer à l'existence de cette évolution de la couleur :

- 1°) Il est probable que lors de l'accroissement de la périphérie moléculaire la décharge du cycle par les groupements C=O diminue. La concentration de la charge négative sur l'oxygène, donc la répulsion que cette accumulation supplémentaire provoque sur les électrons de la paire libre, décroît.

- 2°) L'énergie de la plus basse orbitale π antiliante doit croître lorsque la chaîne s'allonge.

II - TRANSITIONS ELECTRONIQUES DANS LES DH-n,n'An .-

Nous avons réalisé les spectres d'absorption de DH-n,n'An entre 230 et 600nm en utilisant l'éthanol à 96% comme solvant. Les spectres ont été enregistrés pour des concentrations de 2.10^{-5}M ce qui ne permet pas de mettre en évidence la bande due à la transition $n \rightarrow \pi^*$.

Nous voyons apparaître dans l'ultraviolet les mêmes bandes que pour l'anthraquinone-9,10 (TABLEAU IX et Fig. 28,30,32,34 et 36). La bande I apparaît à la même longueur d'onde sauf pour la DH-2,6 An pour laquelle on observe un léger effet hypsochrome. La bande II présente un effet bathochrome faible. On peut classer les DH-n,n'An vis-à-vis de cet effet dans l'ordre suivant :

DH-2,6 An < DH-1,2 An < DH-1,4 An < DH-1,8 An < DH-1,5 An

Effet bathochrome croissant

La bande III apparaît seulement pour la DH-1,4 An de façon notable. Les DH-1,2 An et DH-2,6 An absorbent dans cette région du spectre mais les DH-1,5 An et DH-1,8 An ont une absorption négligeable dans cette région.

Par contre, nous voyons apparaître pour des longueurs d'onde supérieures à 350nm une bande d'intensité variable suivant le produit. Cette bande peut être attribuée au déplacement de la bande ^1L_b sous l'effet de la substitution et de la chélation en accord avec les observations de RAZAFINDRAKOTO et BESNAINOU (103). Ces auteurs comparent le spectre électronique d'un produit possédant une chélation au spectre d'un isomère ou d'un produit très voisin ne possédant pas de chélation. Ils expliquent les perturbations apportées dans les spectres des molécules possédant des liaisons hydrogènes intramoléculaires par le déplacement des bandes $\pi \rightarrow \pi^*$ sous l'influence de ces liaisons. Ce sont les bandes $^1L_b \leftarrow {}^1A$ qui sont les plus sensibles à l'effet de chélation, qui se manifeste par un effet bathochrome et une intensité accrue. Les bandes $^1L_a \leftarrow {}^1A$ sont aussi sensibles à la chélation; mais les effets sont moindres. Les perturbations des bandes $\pi \rightarrow \pi^*$ proviennent essentiellement, suivant ces auteurs, du transfert d'électrons σ consécutif à la formation de la liaison hydrogène.

TABLEAU IX

Transitions électroniques des DH-n,n'An dans l'éthanol

	I λ en nm	II λ en nm	III λ en nm	λ en nm
Anthraquinone-9,10	252 (50000)	271 (18000)	324 (6000)	
DH-1,2 An	248 (30000)	275 (16000)	320 (4000)	432 (5000)
DH-1,4 An	249 (33500)	278 (24500)	313 (9500)	480 (8500)
DH-1,5 An	253 (19000)	285 (9500)		415 (9000)
DH-1,8 An	253 (20000)	283 (10000)		430 (10500)
DH-2,6 An	240 (26000)	271 (40000)	320 (4500)	370 (4000)

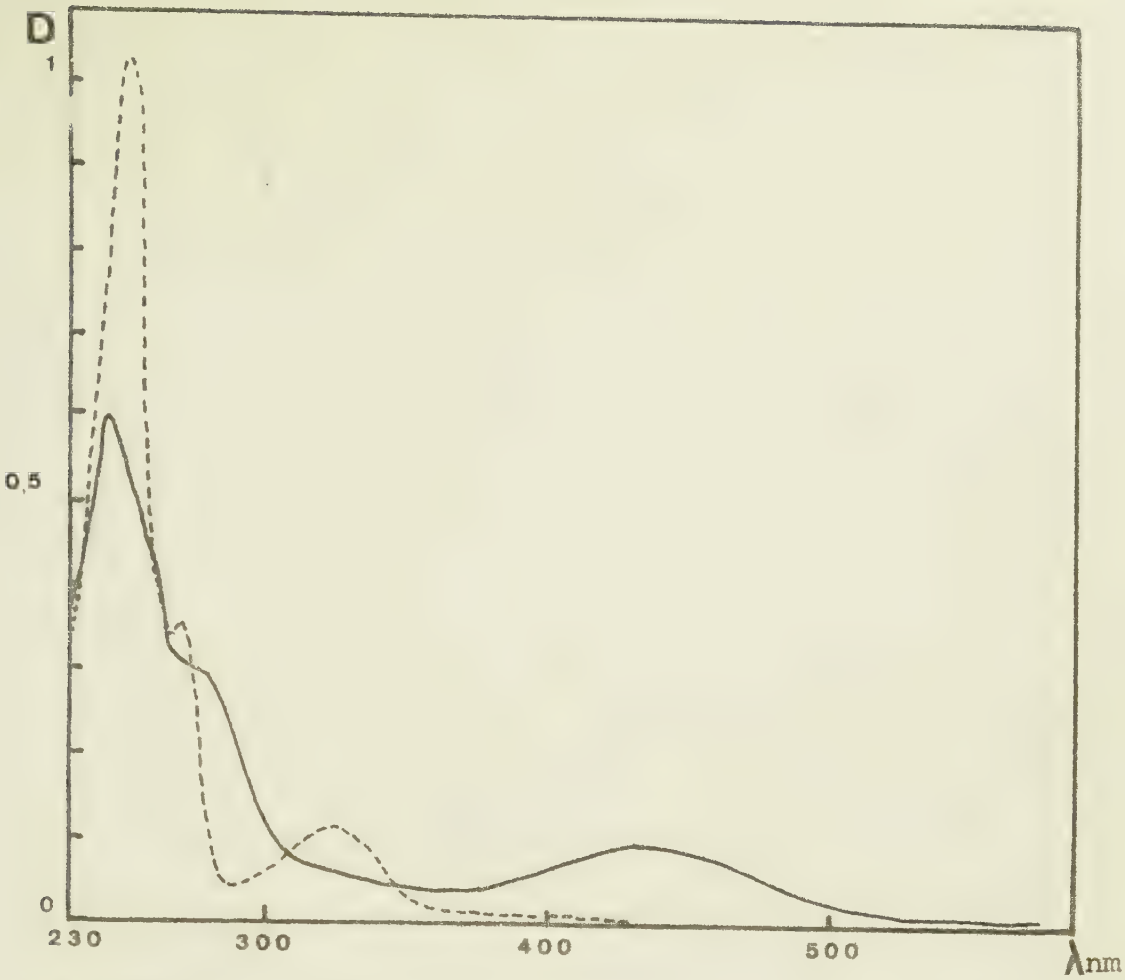


Figure 28 .- Spectre électronique de la DH-1,2 An (—) comparé au spectre de l'anthr quinone-9,10 (---)
c ≃ 2.10^{-5}M L = 1 cm

— Alcool à 96%

--- H_2SO_4 conc.

... Solution aqueuse de soude N

c ≃ 8.10^{-5}M

L = 1 cm

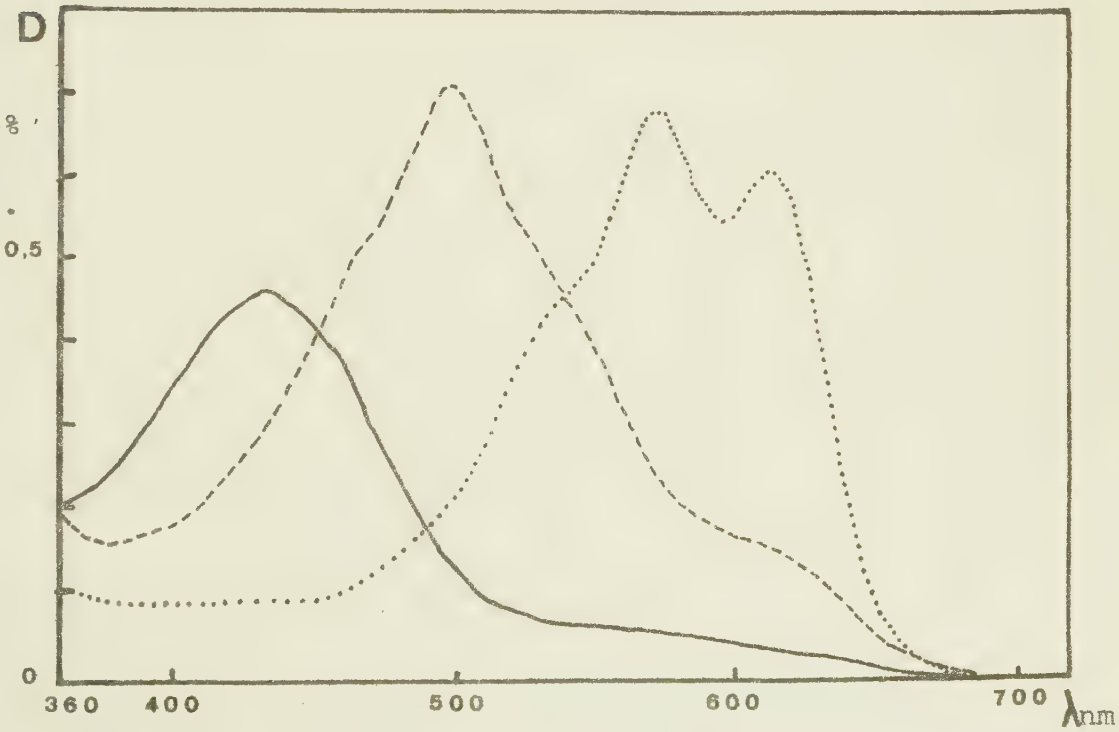


Figure 29 .- Transition électronique la moins énergétique de la DH-1,2 An

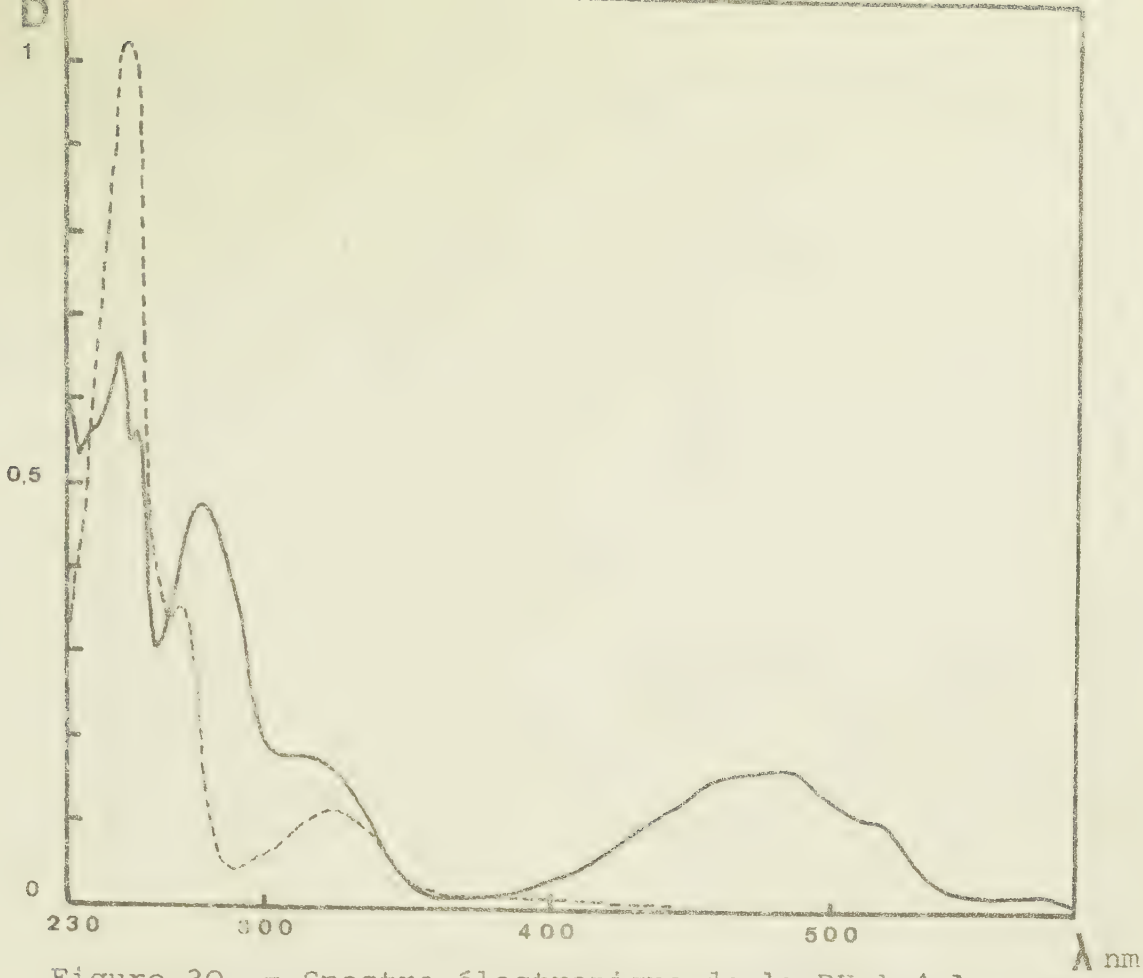


Figure 30 .- Spectre électronique de la DH-1,4 An (—) comparé au spectre de l'anthraquinone-9,10 (---)
c ≈ 2.10^{-5}M L = 1 cm

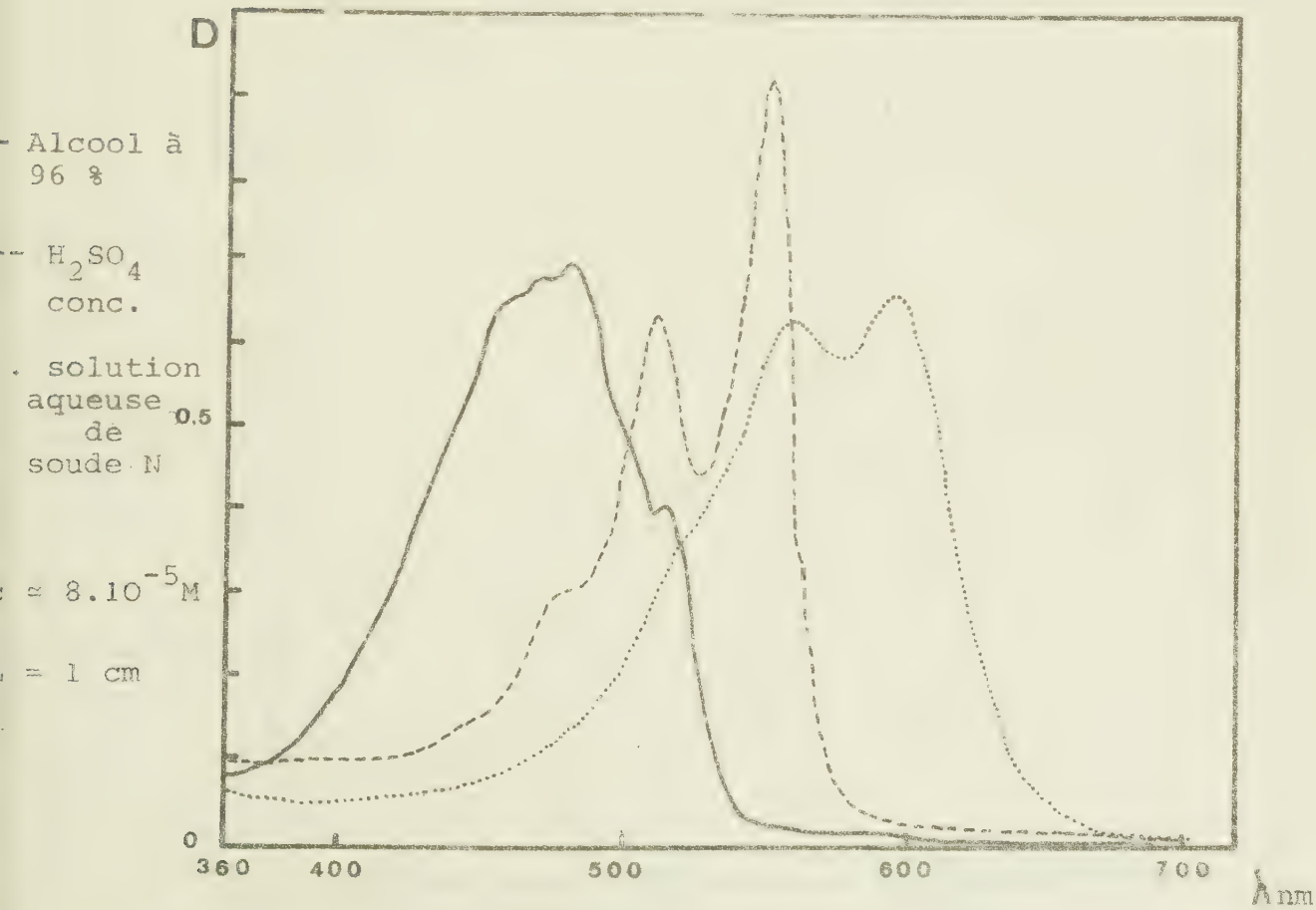


Figure 31 .- Transition électronique la moins énergétique de la DH-1,4 An

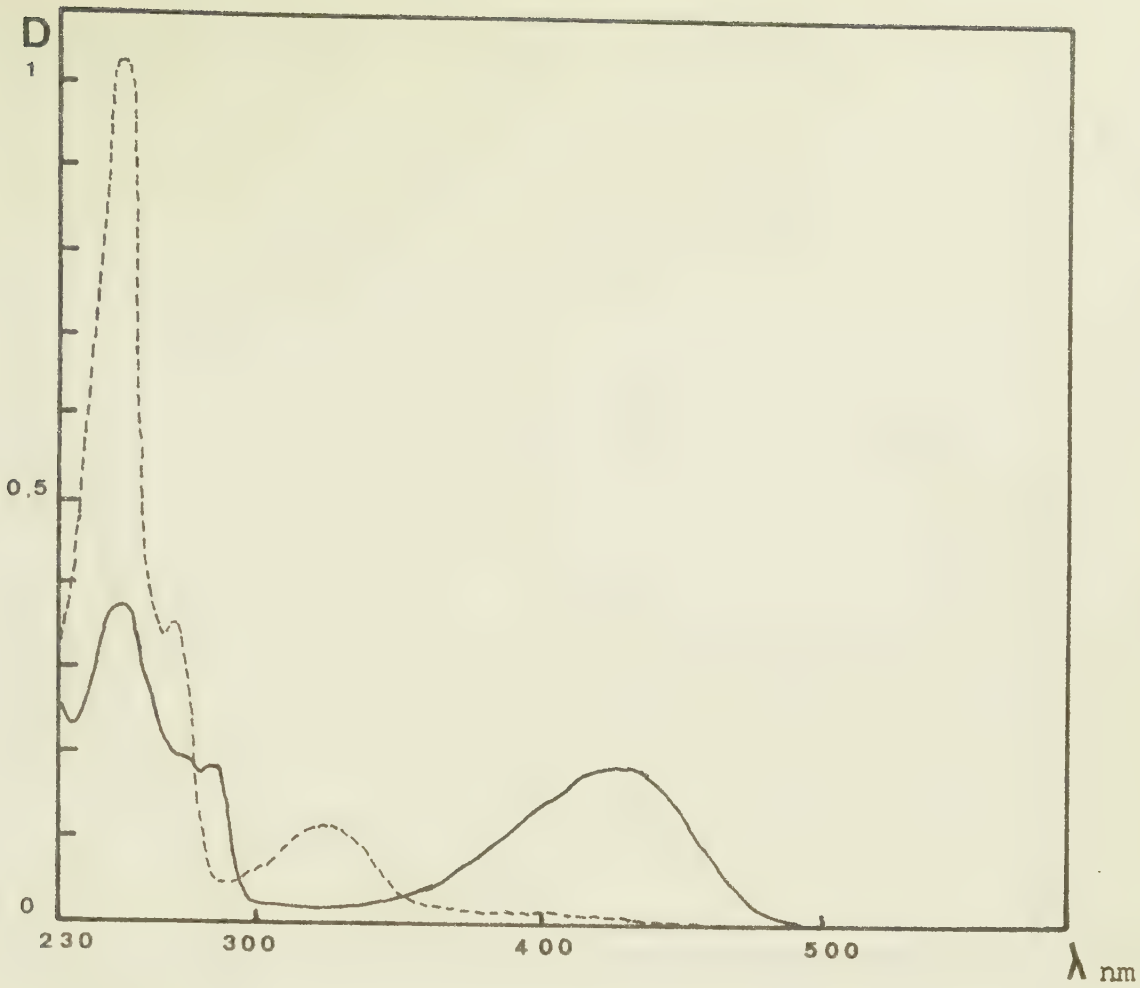


Figure 32 .- Spectre électronique de la DH-1,5 An (—) comparé au spectre de l'anthraquinone-9,10 (---)

$c \simeq 2.10^{-5}M$ L = 1 cm

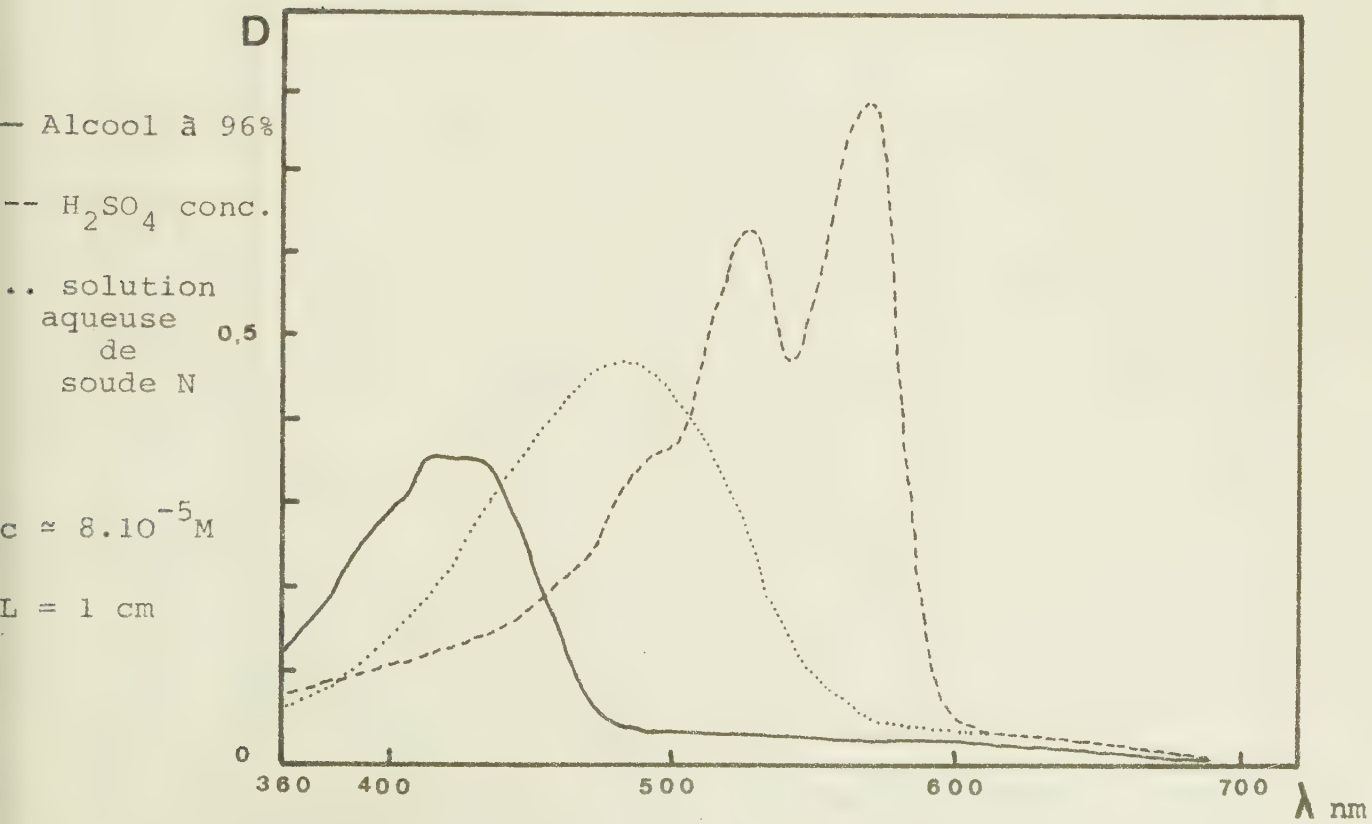


Figure 33 .- Transition électronique la moins énergétique de la DH-1,5 An

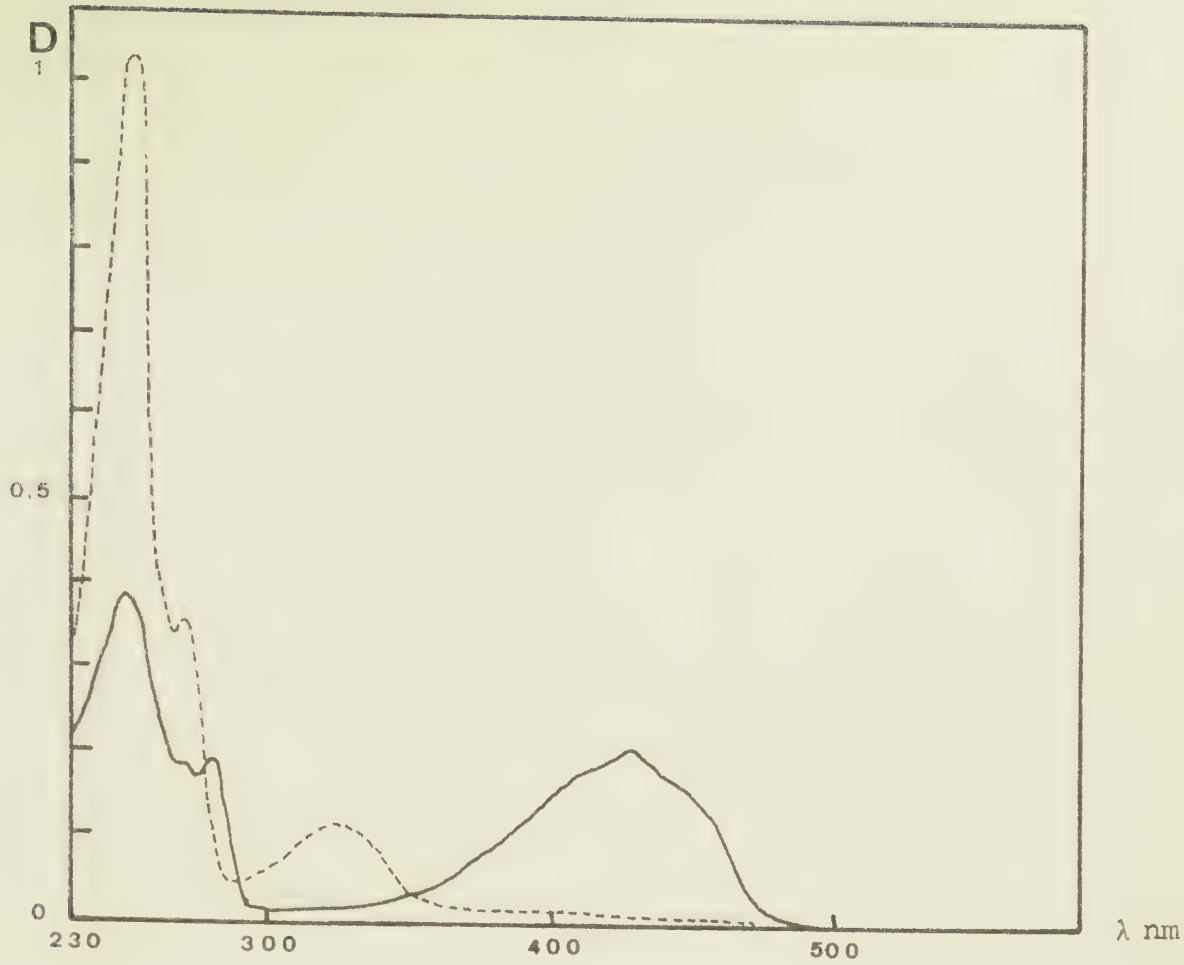


Figure 34 .- Spectre électronique de la DH-1,8 An (—) comparé au spectre de l'anthraquinone-9,10 (---)
$c \simeq 2.10^{-5}M$ L = 1 cm

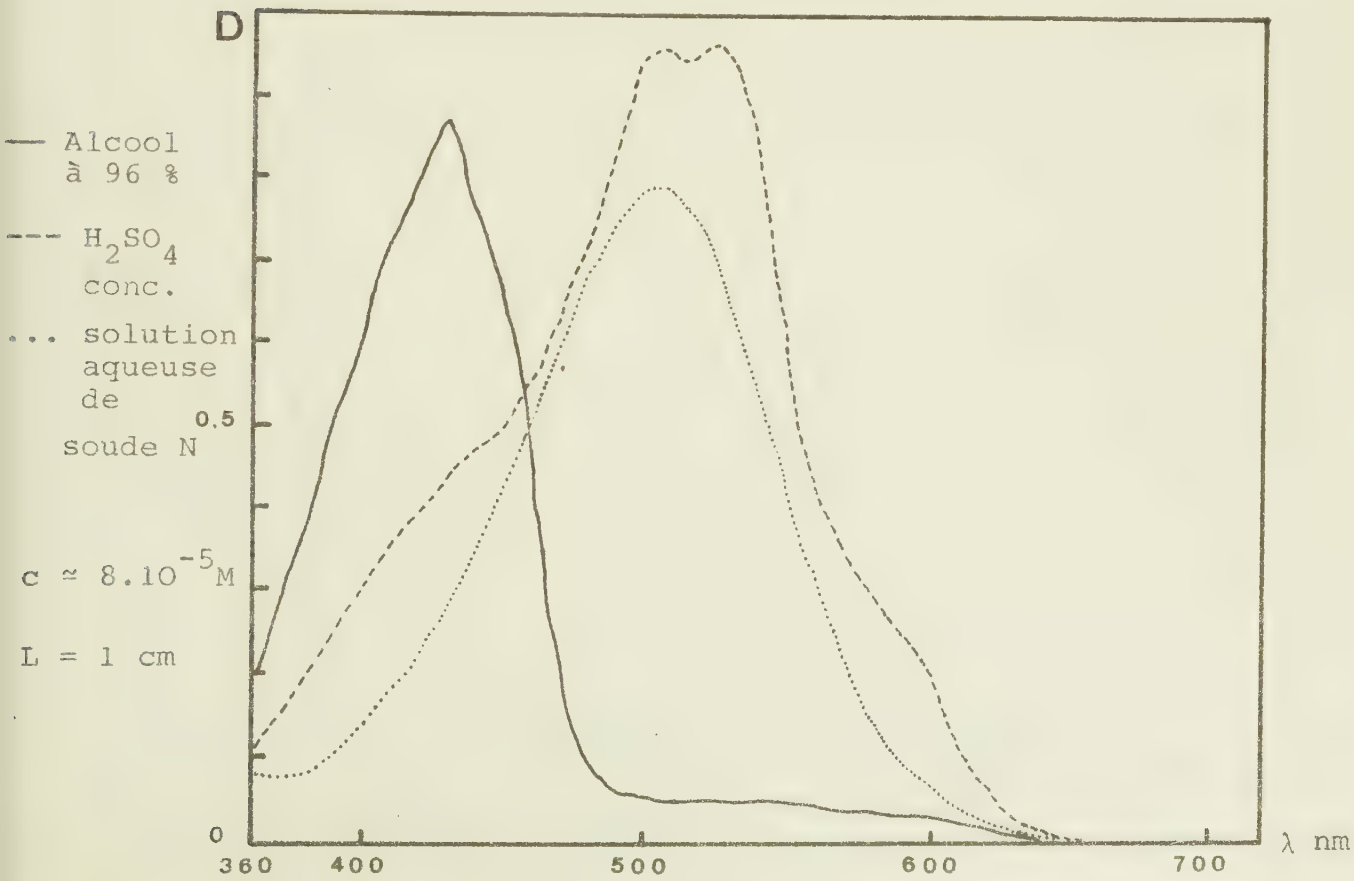


Figure 35 .- Transition électronique la moins énergétique de la DH-1,8 An

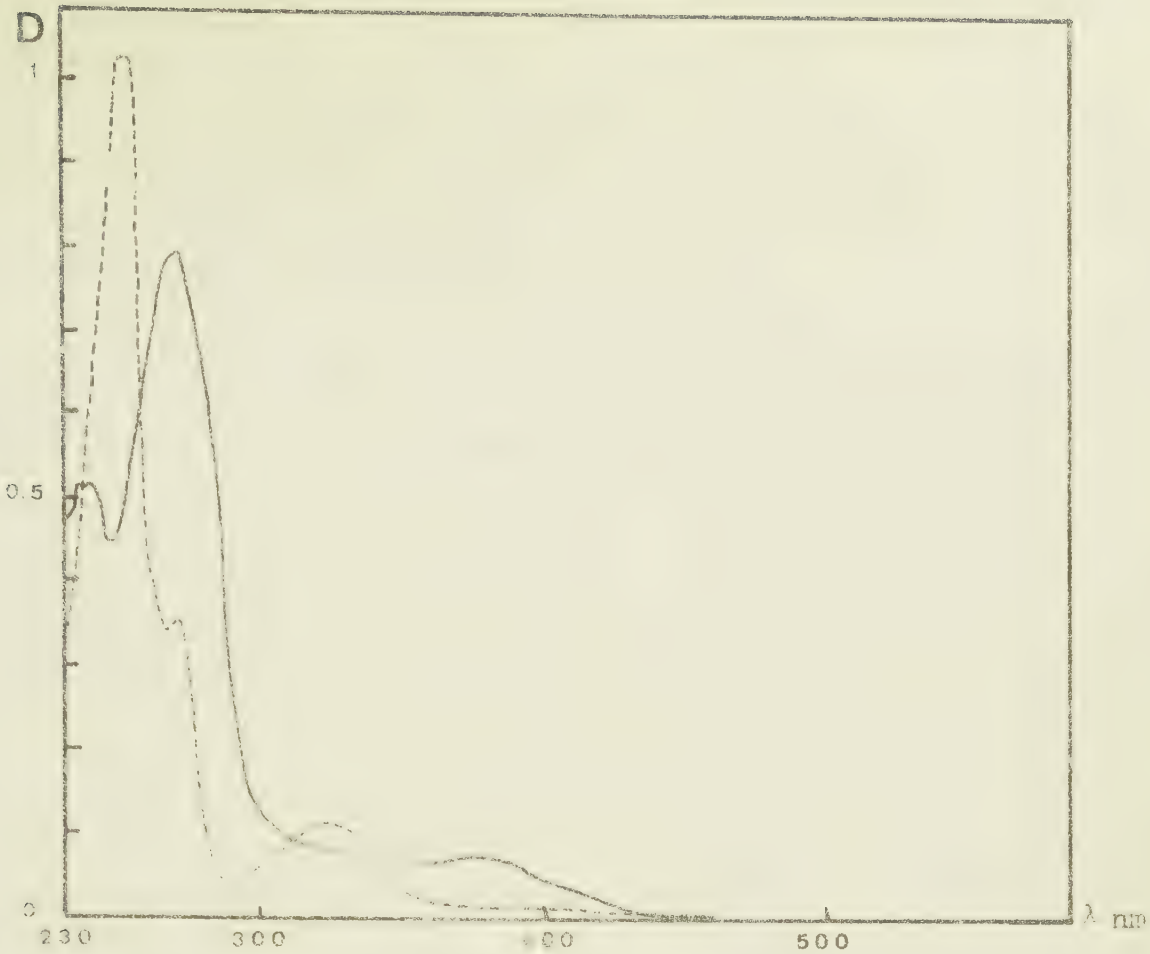


Figure 36 .- Spectre électronique de la DH-2,6 An (—) comparé au spectre de l'anthraquinone-9,10 (---)

c ≃ 2.10 $^{-5}$M L = 1 cm

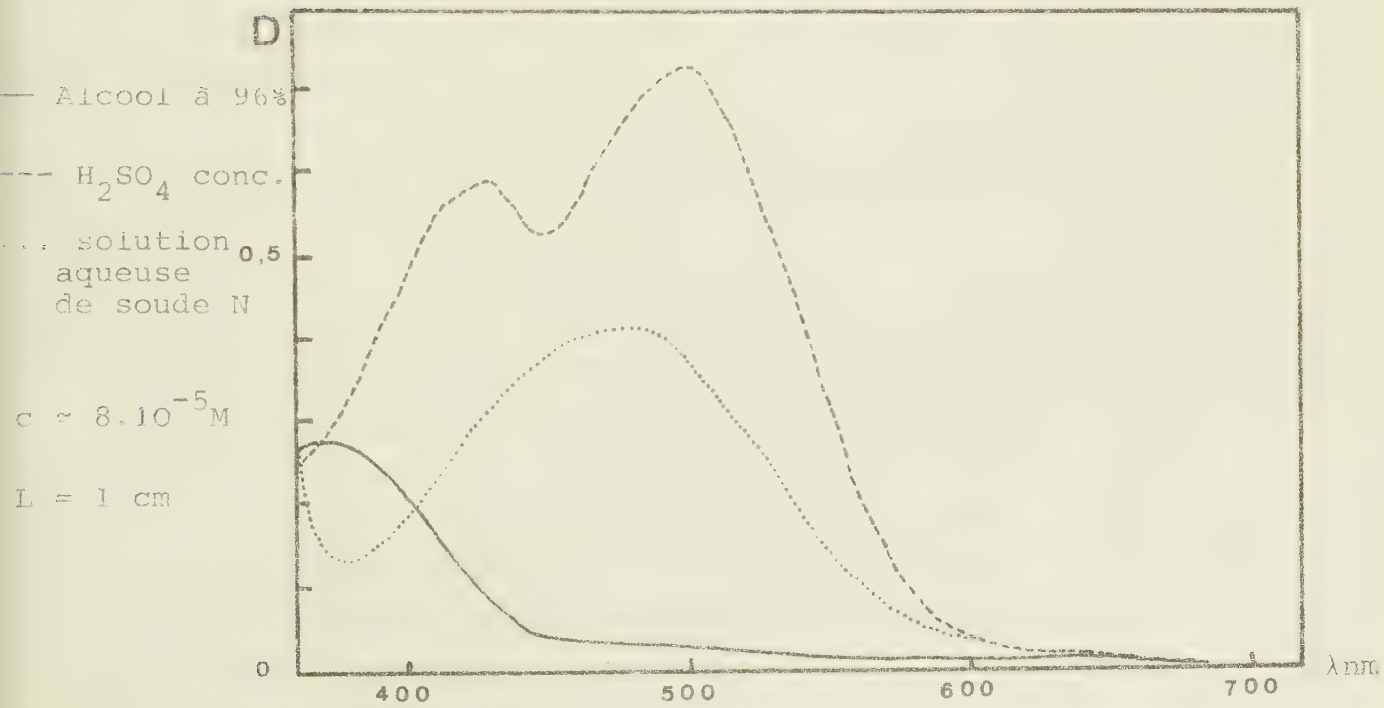


Figure 37 .- Transition électronique la moins énergétique de la DH-2,6 An.

Il est intéressant de noter au passage que le modèle de liaison hydrogène partiellement covalent permet une meilleure concordance entre les résultats expérimentaux et les valeurs obtenues par le calcul que le modèle électrostatique.

Les conclusions de ces auteurs sont bien vérifiées par les résultats donnés par LABHART (104) pour les transitions les moins énergétiques des anthraquinones-9,10 monosubstituées :

Hydroxy-1 anthraquinone-9,10	λ = 405nm
Méthoxy-1 anthraquinone-9,10	λ = 380nm
Hydroxy-2 anthraquinone-9,10	λ = 365nm
Méthoxy-2 anthraquinone-9,10	λ = 363nm

Ces valeurs montrent que l'hydroxy-1 anthraquinone-9,10, qui possède une chélation, présente un fort effet bathochrome par rapport à l'anthraquinone-9,10 (λ=327nm). Les autres composés présentent un déplacement de bande plus faible dû uniquement à la substitution.

Nous pouvons constater (TABLEAU X) que les bandes les moins énergétiques des DH-n,n'An sont peu sensibles au changement de solvant, ce qui est une caractéristique des bandes $\pi \rightarrow \pi^*$. La seule influence notable du solvant est la disparition des structures fines de vibration dans les solvants donnant des liaisons hydrogène avec les solutés.

Dans le cas de la DH-2,6 An, l'apparition d'une bande à 370nm est due uniquement à la substitution sur les noyaux aromatiques.

Les DH-n,n'An dont le spectre présente une absorption non négligeable à 320nm sont celles qui possèdent un noyau aromatique ne portant pas de OH ou seulement un OH en position β.

D'autre part, en dissolvant les DH-n,n'An dans une solution de soude N on voit apparaître des bandes à des longueurs d'onde supérieures à celles des bandes obtenues dans l'alcool. On peut envisager que ces bandes sont dues aux ions $A^{=}$. Elles ne peuvent pas être des bandes $\pi \rightarrow \pi^*$ déplacées par la chélation puisque celle-ci ne peut exister dans les ions. Nous les attri-

TABLEAU X

Transition électronique la moins énergétique des DH-n,n'An dans divers solvants

(λ en nm)

	Ethanol	Méthanol (96)	DMSO	Dioxanne (97)	CH_2Cl_2 (104)	NaOH N	DMSO milieu basique	H_2SO_4 conc.
DH-1,2 An	432		435		416	610 570	572	500
DH-1,4 An	480	470	480		476	560 595	575 612	550 512
DH-1,5 An	415	420	420	422	428	480	555	568 525
DH-1,8 An	430	430	430	-	430	502	545	525 505
DH-2,6 An	370		370	400		475	530	498 425

buerons à des transferts de charge intramoléculaires $\pi(\text{cycle}) \rightarrow \pi^*(C=0)$ ou $n(C=0) \rightarrow \pi^*(\text{cycle})$.

Ceci est confirmé par le déplacement important que ces bandes subissent lors du passage de l'eau au DMSO (le milieu est rendu basique à l'aide de la n-butylamine) car une des caractéristiques des bandes de transfert de charge est d'être très sensibles au changement de solvant.

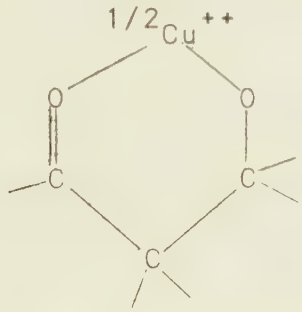
Lorsque l'on dissout les DH-n,n'An dans l'acide sulfurique concentré, on voit apparaître aussi des bandes à des longueurs d'onde supérieures à celles des bandes obtenues dans l'alcool. On peut admettre que ces bandes sont de même nature que les précédentes.

CHAPITRE VII

ETUDE DES CHELATES CUIVRIQUES

I - GENERALITES .-

Si nous remplaçons dans les DH-n,n'An les hydrogènes des groupements hydroxylés par des ions cuivriques, nous pouvons obtenir des chélates pour les produits ayant des hydroxyles en position α (L1).



Dans ces composés les oxygènes des carbonyles sont les donneurs d'électron et le cuivre l'accepteur.

De tels composés ont déjà été préparés (105 à 109), mais leur étude s'est bornée à la détermination de la formule brute. Ils sont caractérisés par leur insolubilité dans la plupart des solvants usuels. Ce sont, soit des sels normaux des DH-n,n'An, soit des composés d'addition.

Nous avons nous-même préparé quelques uns de ces dérivés métalliques à partir de la DH-1,8 An.

Les produits 1 et 2 ont été obtenus en faisant réagir l'acétate de cuivre sur la DH-1,8 An en quantités telles que le rapport DH-1,8 An/Cuivre soit égal à 2. Le premier a été préparé dans l'éthanol à 96° en ajoutant par petites portions la solution de cuivre dans la solution de quinone, le second dans le DMSO. Le premier précipite dès sa formation, le second par addition d'eau.

Les produits 3 et 4 ont été obtenus avec un rapport DH-n,n' An/Cuivre égal à 1. Le premier dans le mélange éthanol à 96°-méthanol en versant la solution de quinone par petites portions dans la solution de cuivre, le chélate précipite; le second dans le DMSO en faisant précipiter par addition d'eau.

Ces composés, après lavage à l'eau et à l'alcool et séchage sous vide, ont été soumis à l'analyse et nous obtenons les résultats suivants :

n°	C %	H %	O %	Cu %
1	59,03	2,68	25,78	12,51
2	62,72	2,96	24,72	9,60
3	53,69	2,59	26,71	17,01
4	54,72	2,73	25,48	17,07

Ces résultats permettent de proposer les formules suivantes pour ces composés

n° 3 et 4 : $(C_{14}H_7O_4)\ Cu\ (C_2H_3O_2)$

formule qui conduit aux valeurs théoriques suivantes :

C %	H %	O %	Cu %
53,11	2,79	26,53	17,57

n° 1 : un mélange de $(C_{14}H_7O_4)_2\ Cu$ (66 %)
et $(C_{14}H_7O_4)\ Cu\ (C_2H_3O_2)$ (34 %)

$(C_{14}H_7O_4)_2Cu$ donne les valeurs théoriques suivantes :

C %	H %	O %	Cu %
62,05	2,60	23,62	11,73

n° 2 : un composé d'addition $\{(C_{14}H_7O_4)_2Cu\}_2(C_{14}H_8O_4)$ dont la composition théorique est :

C %	H %	O %	Cu %
63,49	2,73	24,18	9,60

La formule proposée pour le composé 2 est confirmée par le dosage conductométrique d'une solution de DH-1,8 An par une solution d'acétate de cuivre dans le mélange eau-DMSO à 15% d'eau en poids. La courbe de dosage présente une cassure très nette correspondant à deux atomes de cuivre pour cinq DH-1,8 An (fig.38).

I - ETUDE DES CHELATES EN SOLUTION DANS LE DIMETHYLSULFOXYDE PAR SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION DANS LE VISIBLE .-

Le DMSO qui est un bon solvant des DH-n,n'An et de l'acétate de cuivre est aussi un bon solvant des chélates formés. Il permet donc l'étude des chélates en solution.

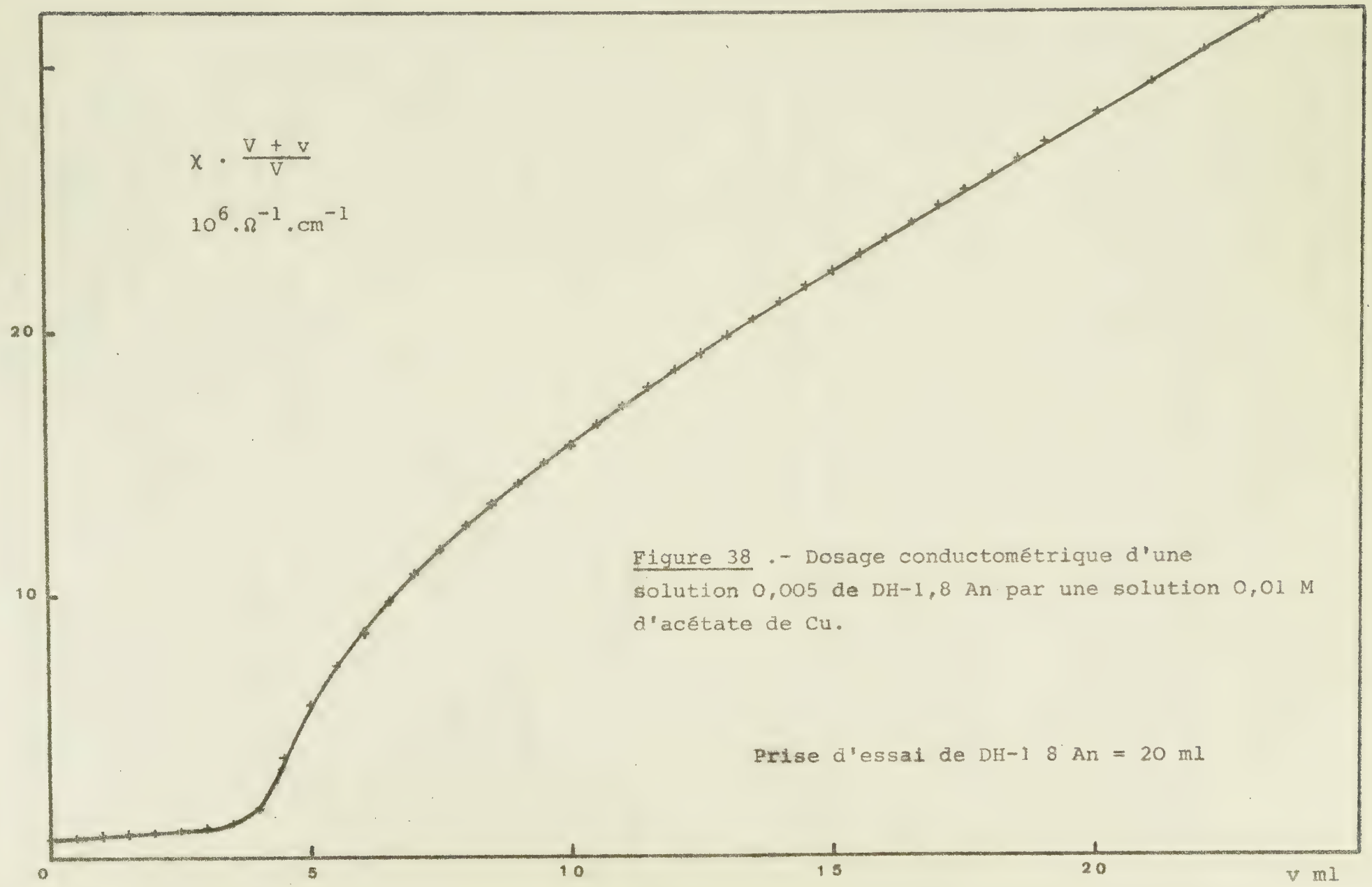


Figure 38 .- Dosage conductométrique d'une solution 0,005 de DH-1,8 An par une solution 0,01 M d'acétate de Cu.

Prise d'essai de DH-1 8 An = 20 ml

1/ Etude qualitative.

Nous avons employé la méthode des variations continues de JOB (110).

On réalise les mélanges de x ml d'une solution d'acétate cuivrique de concentration C et de (10-x) ml d'une solution de DH-n,n'An de même concentration, x variant de 0 à 10, et on trace les courbes $\Delta D=f(x)$ pour diverses longueurs d'onde.

$$\Delta D = D - D_1$$

D est la densité optique du mélange réel

D_1 est la densité optique qu'aurait la solution si aucune réaction n'intervenait entre le cuivre et la DH-n,n'An

$$D_1 = D_{Cu} + D_{DH-n,n'An}$$

Dans le cas d'un seul chélate CuR_n la valeur maximum de ΔD correspond à une abscisse x_M dont on déduit le nombre n de molécules organiques liées au métal :

$$n = \frac{10 - x_M}{x_M}$$

Les solutions sont tamponnées afin d'opérer à pH constant. Dans l'étude présentée ici, l'effet tampon est obtenu par un mélange d'acide m.nitrobenzoïque ($H\ NO_2Bz$) 0,1M et de m.nitrobenzoate de potassium 0,01M dans le DMSO. Si nous prenons $pK_a = 8,6$ pour l'acide $H\ NO_2\ Bz$(31,57) et si nous considérons la dissociation du sel comme totale, le pH des solutions sera égal à 7,5. A ce pH, les DH-n,n'An sont sous forme moléculaire comme le montrent les spectres d'absorption en lumière visible. Il en est de même de l'acide acétique pour lequel $pK_a = 12,6$ (31). Donc, en présence d'acide $H\ NO_2Bz$ le cuivre, introduit sous forme de $Cu(CH_3CO_2)_2$, existe sous forme d'ions $CuNO_2Bz^+$ (111) dans les solutions utilisées. Ces cations sont, en outre, solvatés par plusieurs molécules de solvant (112).

Nous avons appliqué la méthode des variations continues aux DH-1,2 An , DH-1,4 An , DH-1,5 An et DH-1,8 An. Le dérivé 2,6 ne donne aucun changement de coloration lorsqu'on le met en présence d'acétate de cuivre.

L'examen des figures 43,44,45 et 46 permet d'énoncer les résultats suivants :

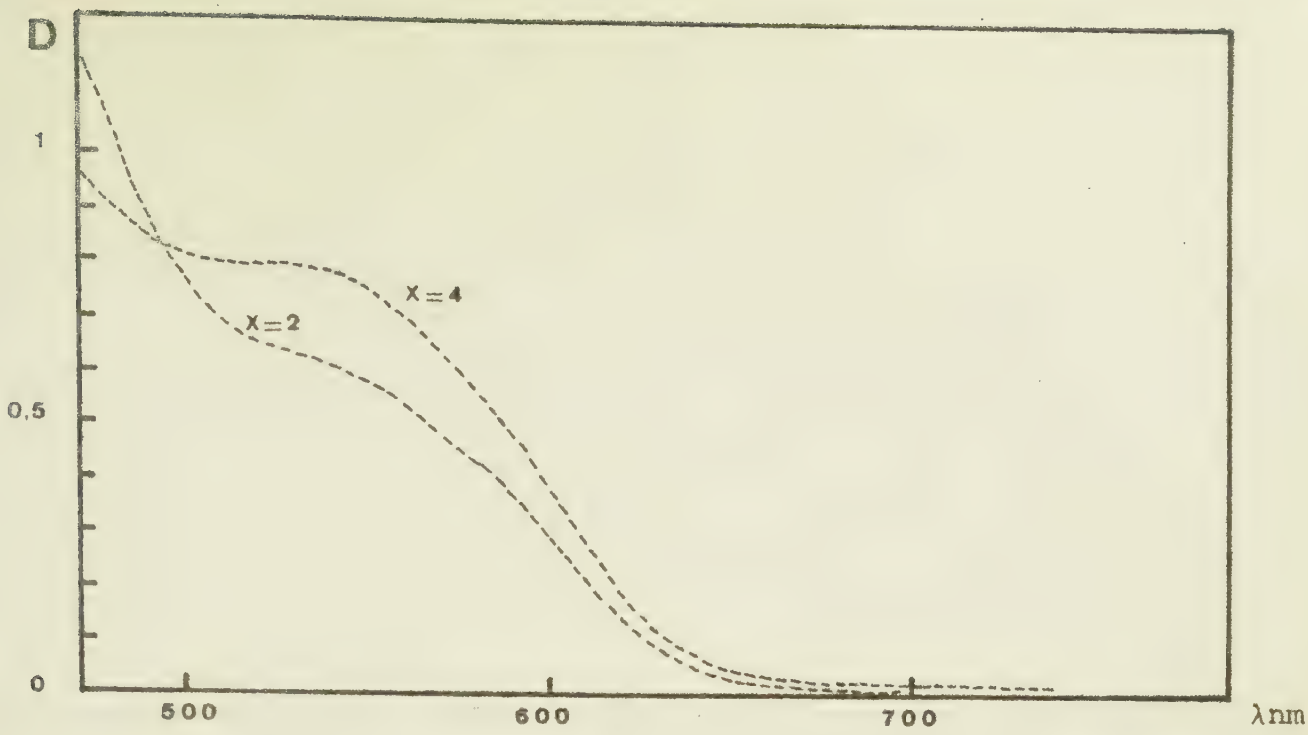


Figure 39 .- Spectre d'absorption visible des mélanges DH-1,2 An, $(CH_3COO)_2Cu$ dans le DMSO

Solutions 4.10^{-4} M pH = 7,5 L = 1 cm

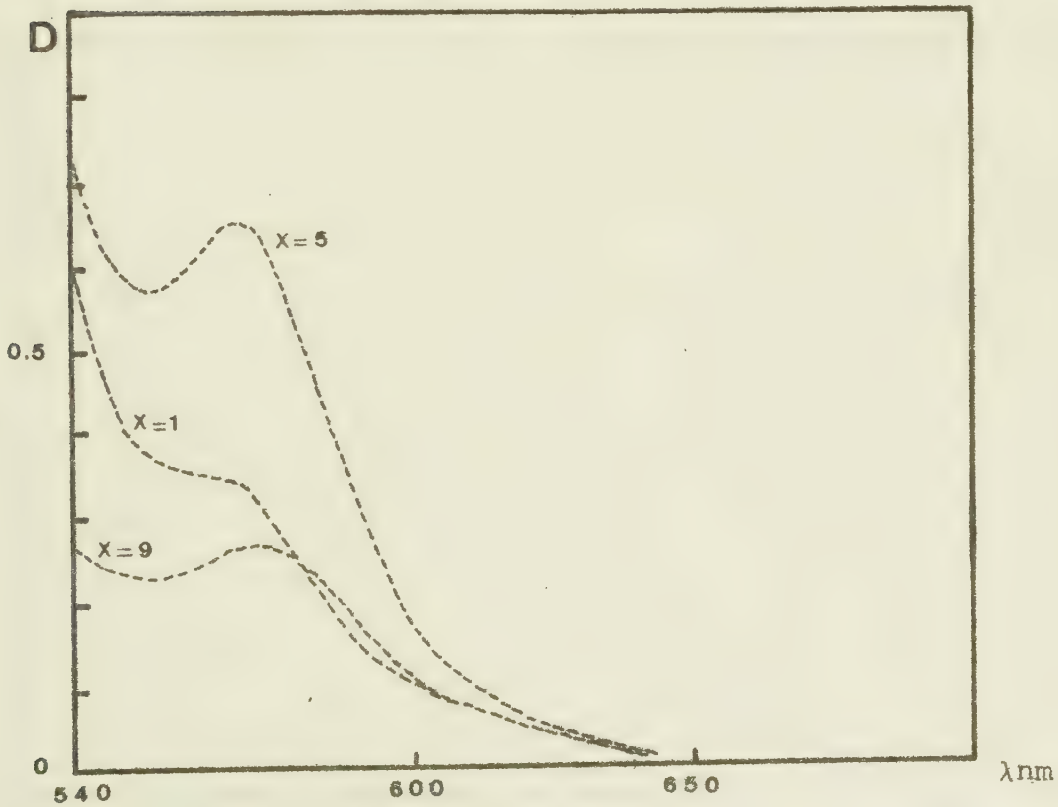


Figure 40 .- Spectre d'absorption visible des mélanges DH-1,4 An, $(CH_3COO)_2Cu$ dans le DMSO

Solutions 5.10^{-4} M pH = 7,5 L = 1 cm

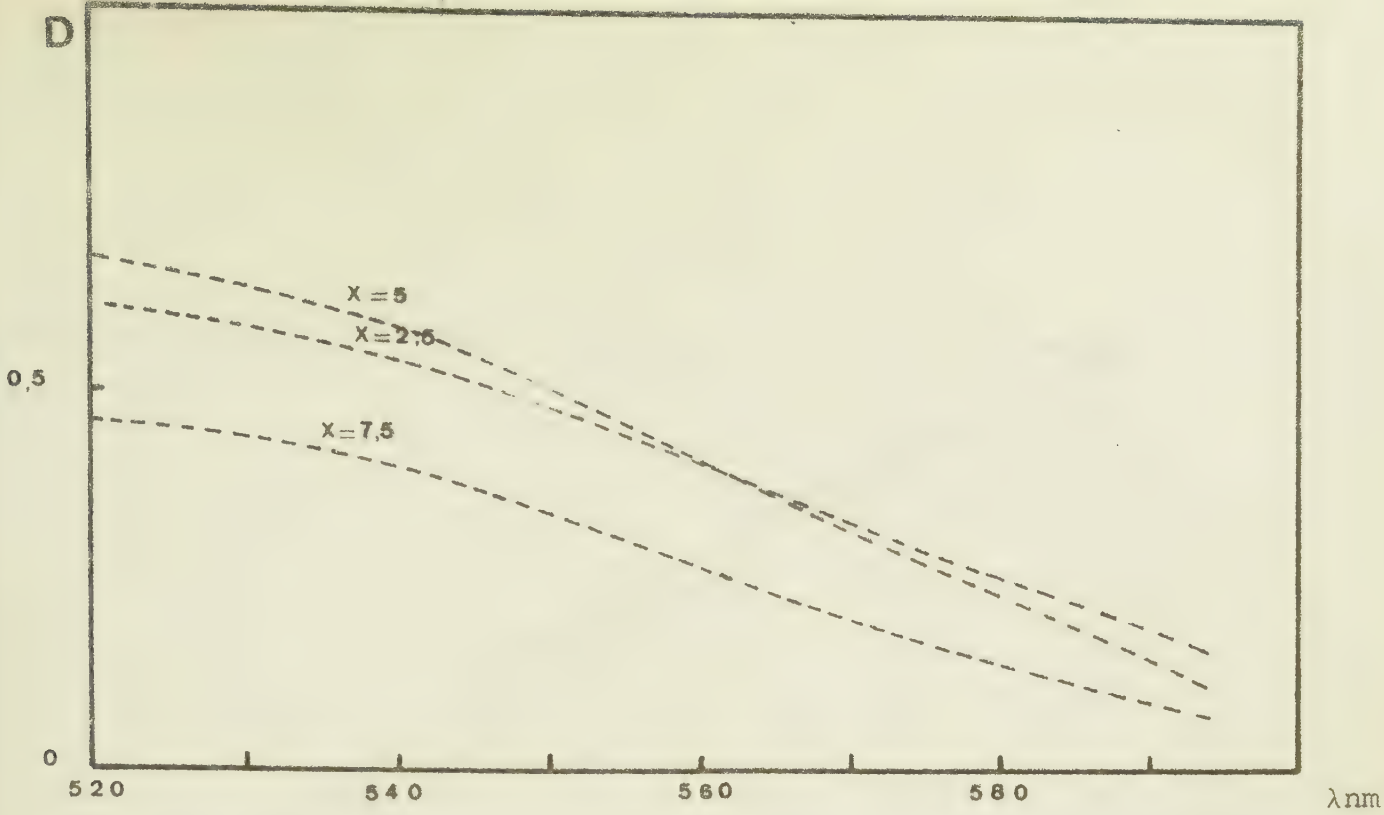


Figure 41 .- Spectre d'absorption visible des mélanges DH-1,5 An, $(CH_3COO)_2Cu$ dans le DMSO

Solutions $6,25.10^{-4}$ M pH = 7,5 L = 4 cm

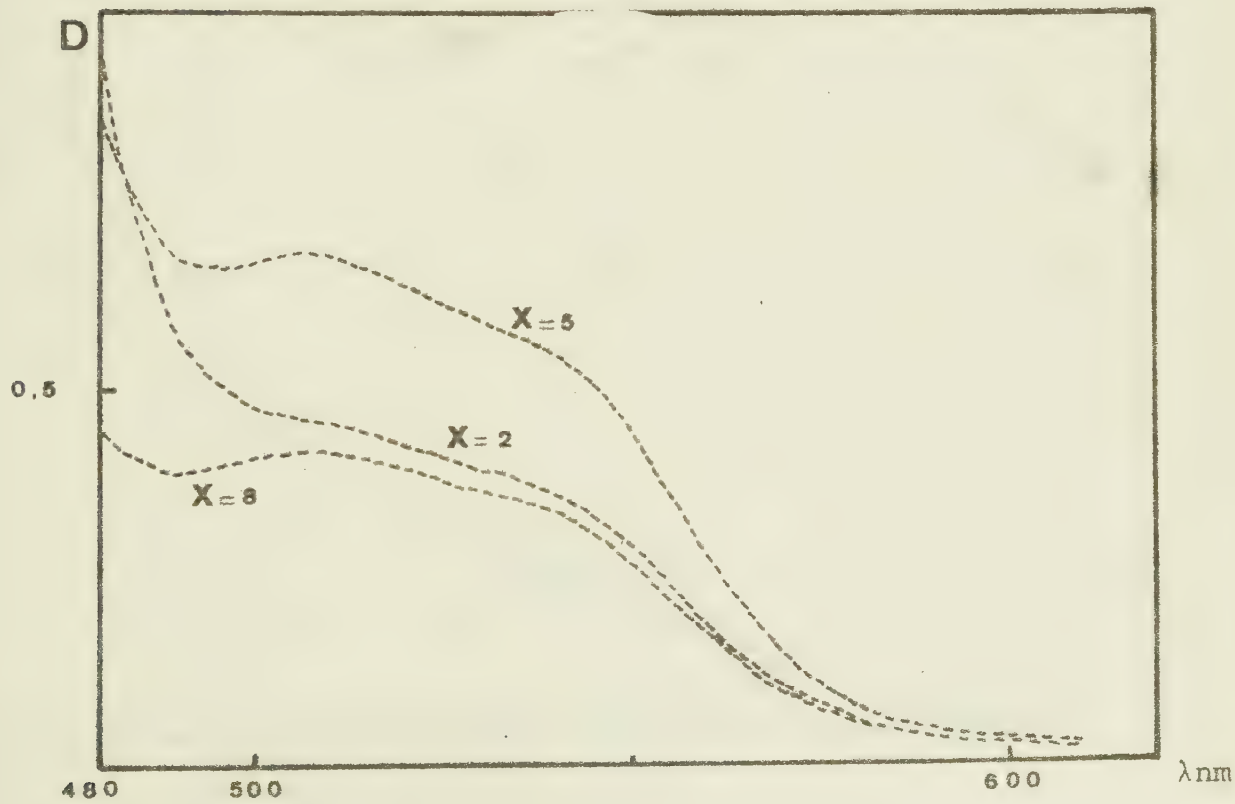


Figure 42 .- Spectre d'absorption visible des mélanges DH-1,8 An, $(CH_3COO)_2Cu$ dans le DMSO

Solutions = 10^{-3} M pH = 7,5 L = 1 cm

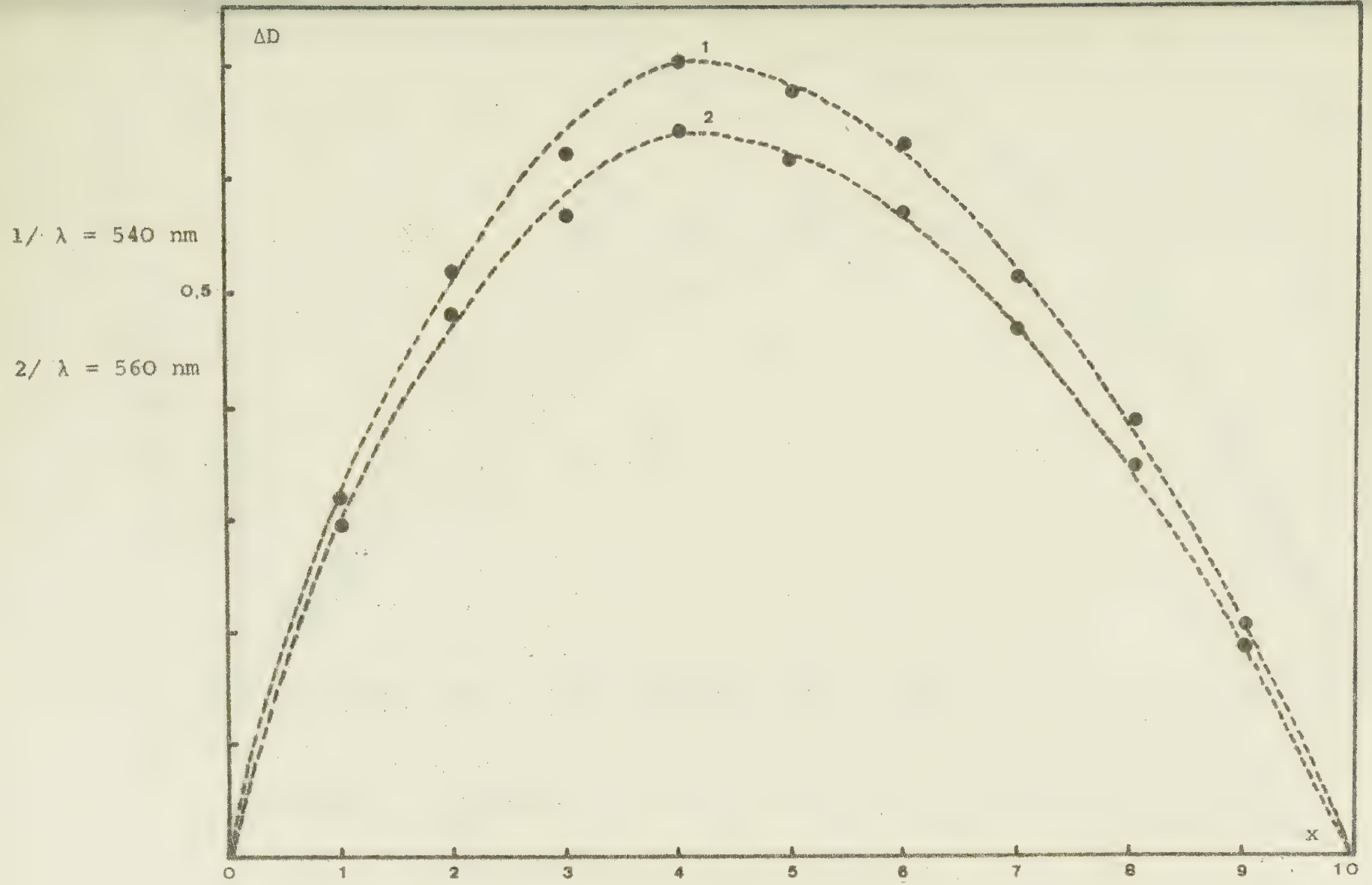


Figure 43 .- Courbes $\Delta D = f(x)$ pour la DH-1,2 An + $(CH_3COO)_2Cu$

Solutions 4.10^{-4} M pH = 7,5 L = 1 cm

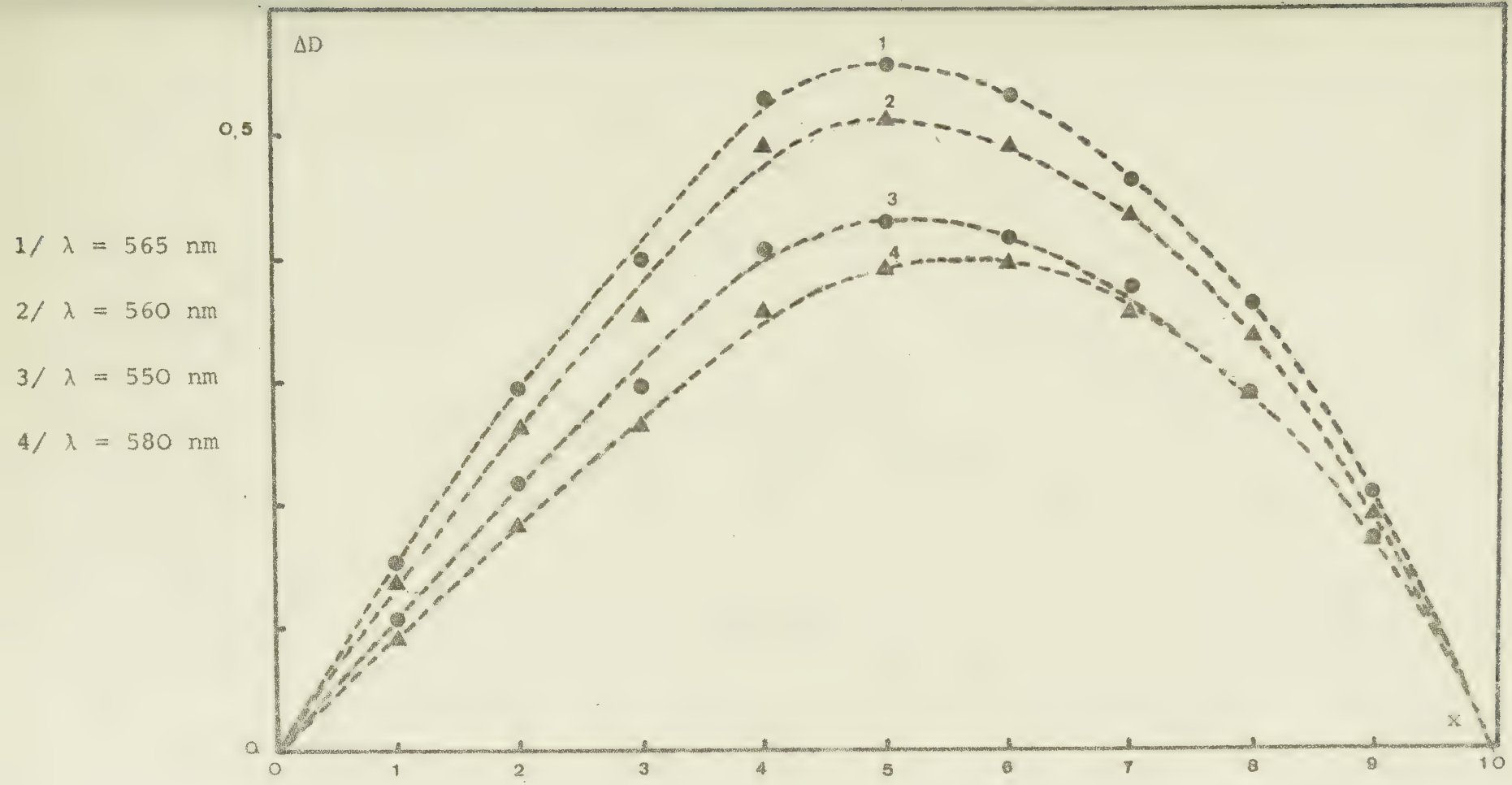


Figure 44 .- Courbes $\Delta D = f(x)$ pour la DH-1,4 An + $(CH_3COO)_2Cu$

Solutions 5.10^{-4} M pH = 7,5 L = 1 cm

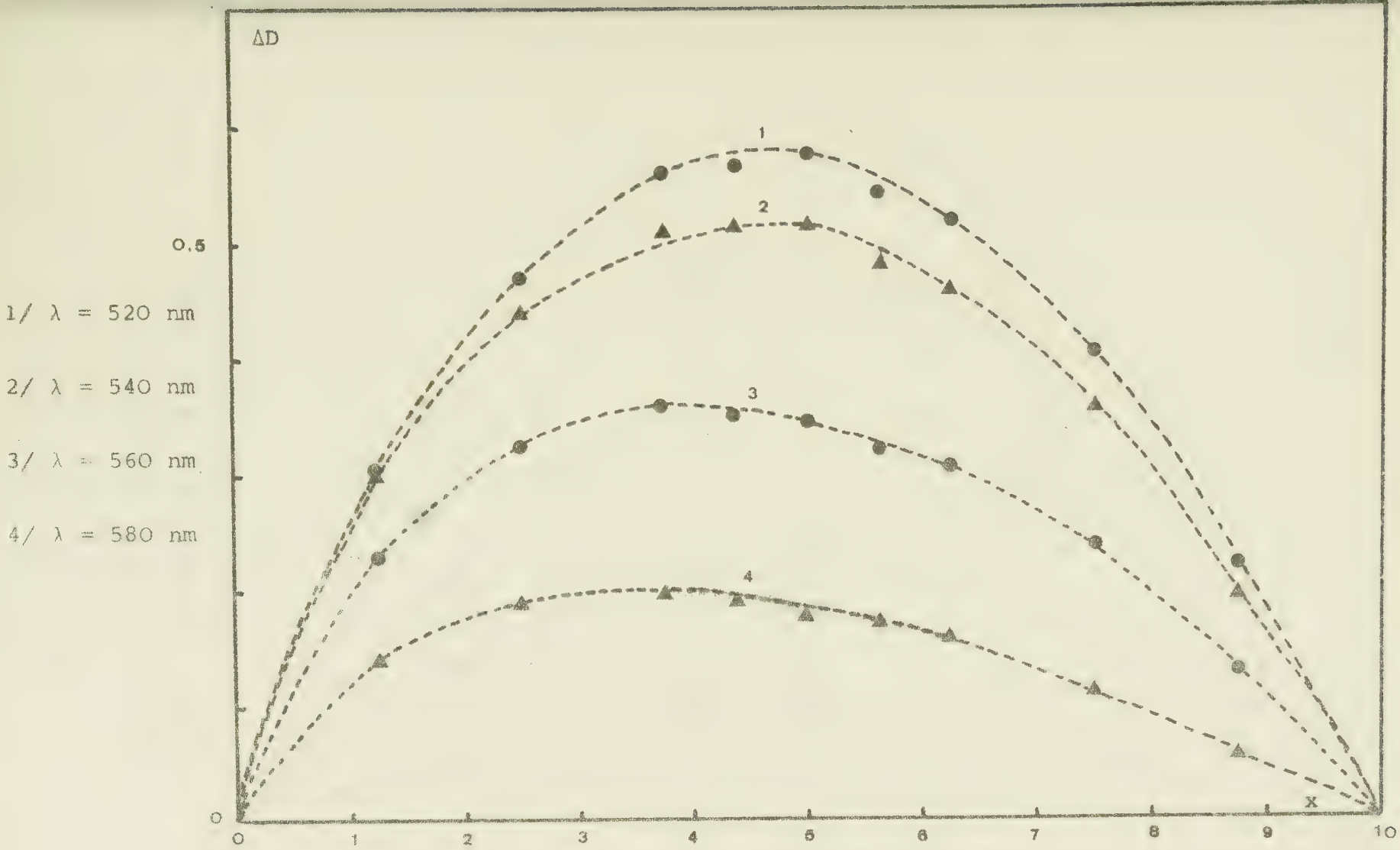


Figure 45 .- Courbes $\Delta D = f(x)$ pour la DH-1,5 An + $(CH_3COO)_2Cu$

Solutions $6,25.10^{-4}$ M pH = 7,5 L = 4 cm

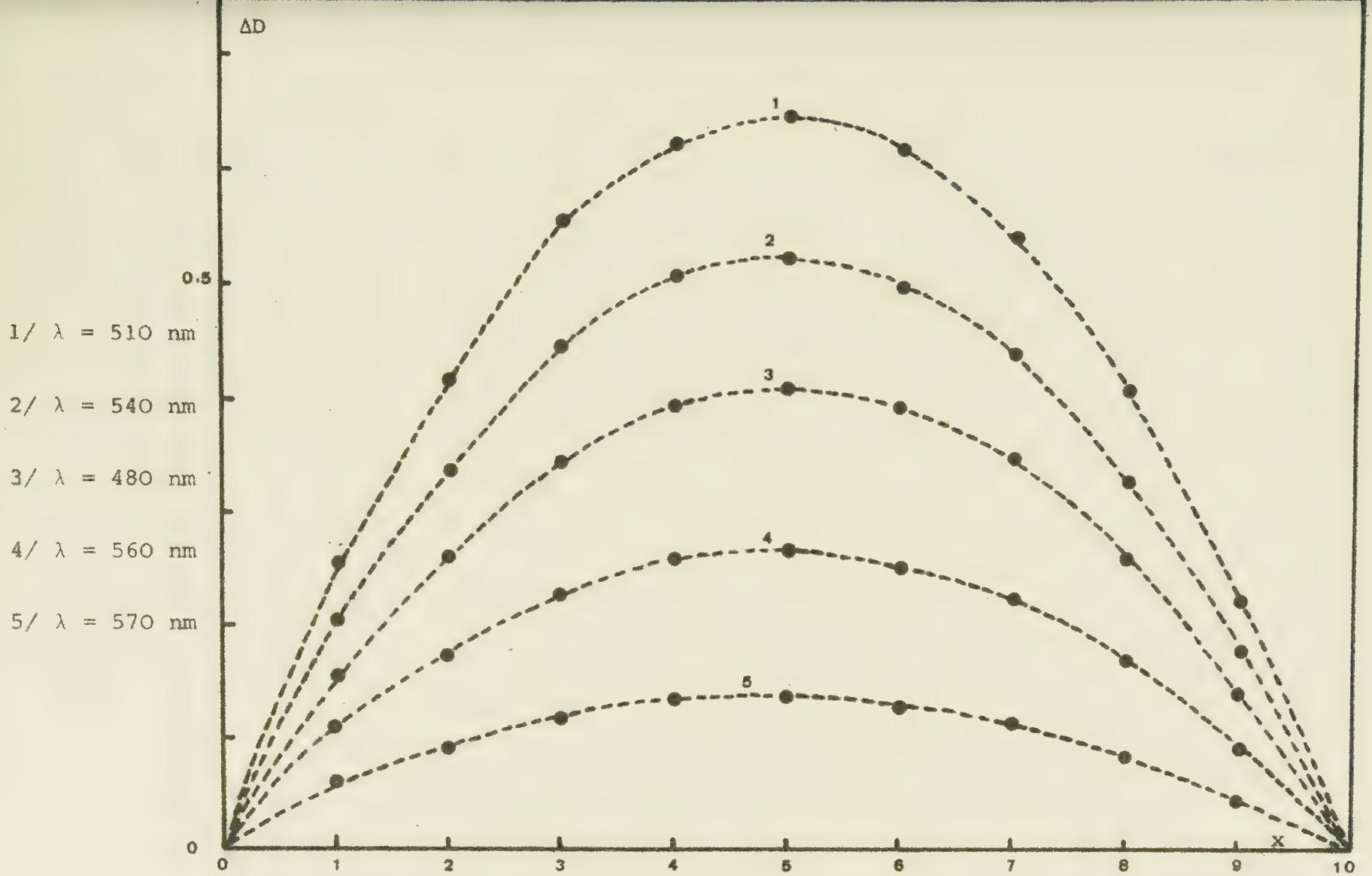


Figure 46 .- Courbes $\Delta D = f(x)$ pour la DH-1,8 An + $(CH_3COO)Cu$

Solutions 10^{-3} M pH = 7,5 L = 1 cm

- Pour la DH-1,2 An : $x_M = 4$, d'où n = 1,5 ce qui correspond au chélate Cu_2R_3 mais il est possible que cette position du maximum soit due au mélange des chélates CuR et CuR_2.

- Pour la DH-1,4 An : $x_M = 5$, d'où n = 1 ce qui correspond au chélate CuR; mais les courbes sont déformées et pour λ = 580nm nous constatons un déplacement du maximum vers $x > 5$ ce qui semble indiquer la présence d'un chélate Cu_2R.

- Pour la DH-1,5 An : $x_M = 5$ pour λ = 520nm et λ = 540nm; mais pour λ = 560nm et λ = 580nm le maximum se déplace vers $x < 5$ ce qui semble indiquer la présence d'un complexe CuR_2 à côté de CuR.

- Pour la DH-1,8 An : le maximum est pour $x_M = 5$ et les courbes sont régulières ce qui semble indiquer l'existence d'un seul complexe CuR, comme nous l'avons proposé dans une publication (113)

2/ Détermination des constantes de stabilité des chélates.

Nous avons déterminé la constante de stabilité des chélates CuR pour les DH-1,4 An , DH-1,5 An et DH-1,8 An. Nous avons opéré, comme pour l'étude qualitative, dans le milieu tamponné de pH=7,5. Nous pouvons envisager que dans un tel milieu le chélate formé est $(C_{14}H_7O_4)CuNO_2Bz$ par analogie avec le chélate $(C_{14}H_7O_4)Cu(C_2H_3O_2)$ isolé sous forme solide pour la DH-1,8 An.

Si nous symbolisons les DH-n,n'An par H_2A la constante apparente de stabilité d'un tel chélate, à un pH donné, est :

$$\beta = \frac{\{HA\ Cu\ NO_2\ Bz\}}{\{H_2A\}\ .\ \{Cu\ NO_2Bz^+\}} \qquad \text{(VII-1)}$$

les quantités entre crochets représentant les concentrations.

Cette constante peut être calculée à partir de mesures de densité optique. Nous utiliserons pour ce calcul la méthode indiquée par ROSSOTTI (L13).

Appelons c, c_1 et c_2 les concentrations respectives à l'équilibre en HA Cu NO_2Bz, H_2A et Cu NO_2Bz^+, c_1^* et c_2^* les concentrations globales en H_2A et Cu NO_2Bz^+, ε, ε_1 et ε_2 les coefficients molaires d'extinction correspondant, D la densité optique de la solution et L l'épaisseur des cellules de mesure.

Nous avons :

$$D = L(\varepsilon c + \varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2) \qquad \text{(VII-2)}$$

$$c_1 = c_1^* - c \qquad \text{et} \qquad c_2 = c_2^* - c \qquad \text{(VII-3)}$$

$$\beta = \frac{c}{c_1 \cdot c_2} \qquad \text{(VII-4)}$$

La combinaison de ces équations conduit à :

$$D - L(\varepsilon_1 c_1^* - \varepsilon_2 c_2^*) = Lc(\varepsilon - \varepsilon_1 - \varepsilon_2) \qquad \text{(VII-5)}$$

En posant :

$$D - L(\varepsilon_1 c_1^* - \varepsilon_2 c_2^*) = \Delta D \qquad \text{(VII-6)}$$

$$\text{et } \varepsilon - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \Delta\varepsilon \qquad \text{(VII-7)}$$

nous obtenons :

$$c = \frac{\Delta D}{L\Delta\varepsilon} \qquad \text{(VII-8)}$$

A partir des équations (VII-3) nous avons :

$$c_1^* \cdot c_2^* = c^2 + c(c_1 + c_2) + c_1 c_2 \qquad \text{(VII-9)}$$

En combinant avec (VII-4) on obtient :

$$c_1^* \cdot c_2^* = - c^2 + c(c_1^* + c_2^* + \beta^{-1}) \qquad \text{(VII-10)}$$

Si c^2 est négligeable devant $c_1^* . c_2^*$ nous avons :

$$c = \frac{c_1^* \cdot c_2^*}{c_1^* + c_2^* + \beta^{-1}} \qquad \text{(VII-11)}$$

En combinant (VII-8) et (VII-11) nous obtenons :

$$\frac{L \cdot c_1^* \cdot c_2^*}{\Delta D} = \frac{c_1^* + c_2^*}{\Delta\varepsilon} + \frac{1}{\beta\Delta\varepsilon} \qquad \text{(VII-12)}$$

En portant sur un graphique $L.c_1^*.c_2^*/\Delta D$ en fonction de $c_1^* + c_2^*$ pour une longueur d'onde donnée, nous obtenons une droite dont la pente est $1/\Delta\varepsilon$ et l'ordonnée à l'origine $\frac{1}{\beta\Delta\varepsilon}$.

Les figures 47, 48 et 49 présentent de tels graphiques et le TABLEAU XI donne les résultats obtenus. Les pentes des droites sont déterminées par la méthode des moindres carrés.

La réaction de formation des chélates peut s'écrire

$$H_2A + Cu\ NO_2Bz^+ \rightleftarrows HA\ Cu\ NO_2Bz + H^+$$

la constante d'équilibre est :

$$K = \frac{\{HA\ Cu\ NO_2Bz\}.a_{H^+}}{\{H_2A\}.\{Cu\ NO_2Bz^+\}} = \beta\ \frac{a_{H^+}}{y}$$

y : facteur d'activité de $Cu\ NO_2Bz^+$.

TABLEAU XI

Constantes de stabilité et de formation des chélates cuivriques

	β	$\bar{\beta}$	log K
DH-1,4 An	$1,96.10^3$ $1,62.10^3$ $1,64.10^3$	$1,74.10^3$	- 4,2
DH-1,5 An	$5,38.10^2$	$5,38.10^2$	-4,7
DH-1,8 An	$4,04.10^2$ $4,09.10^2$ $3,77.10^2$	$3,97.10^2$	- 4,8

Nous pouvons écrire :

$$\log K = \log \beta + \log a_{H^+} - \log y$$

$$= \log \beta - pH + \frac{A\sqrt{I}}{1 + B\,\mathring{a}\sqrt{I}}$$

Le dernier terme peut être calculé grâce aux valeurs données page 48. Les valeurs de log K sont consignées dans le TABLEAU XI.

Nous constatons que le chélate le plus stable est formé par la DH-1,4 An. Les DH-1,5 An et DH-1,8 An donnent des chélates un peu moins stables.

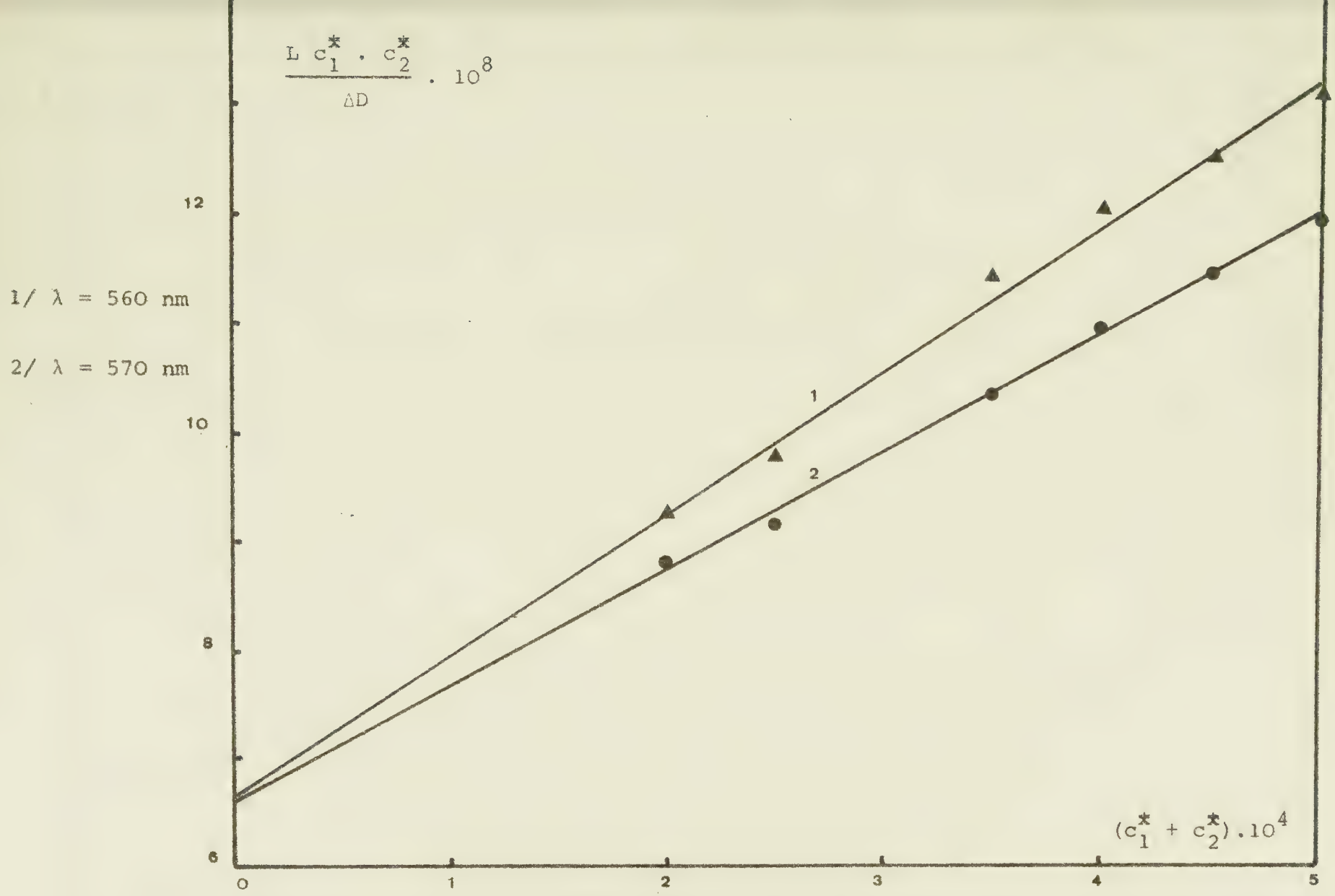


Figure 47 .- Courbes $\frac{L\ c_1^* \cdot c_2^*}{\Delta D} = f\ (c_1^* + c_2^*)$ pour la DH-1,4 An + $(CH_3COO)_2Cu$

pH = 7,5 L = 1 cm

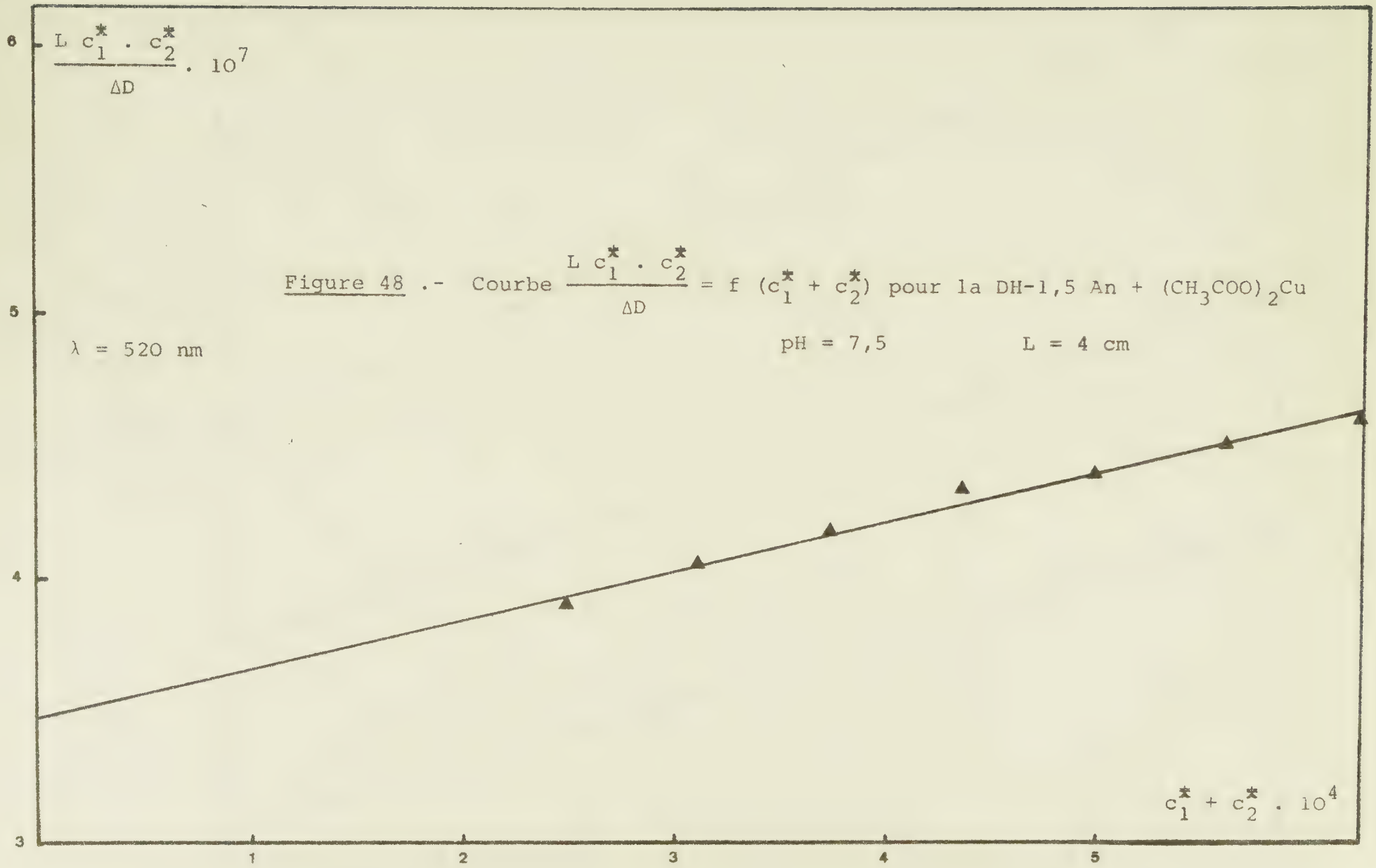


Figure 48 .- Courbe $\frac{L\ c_1^* \cdot c_2^*}{\Delta D} = f\ (c_1^* + c_2^*)$ pour la DH-1,5 An + $(CH_3COO)_2Cu$

pH = 7,5 L = 4 cm

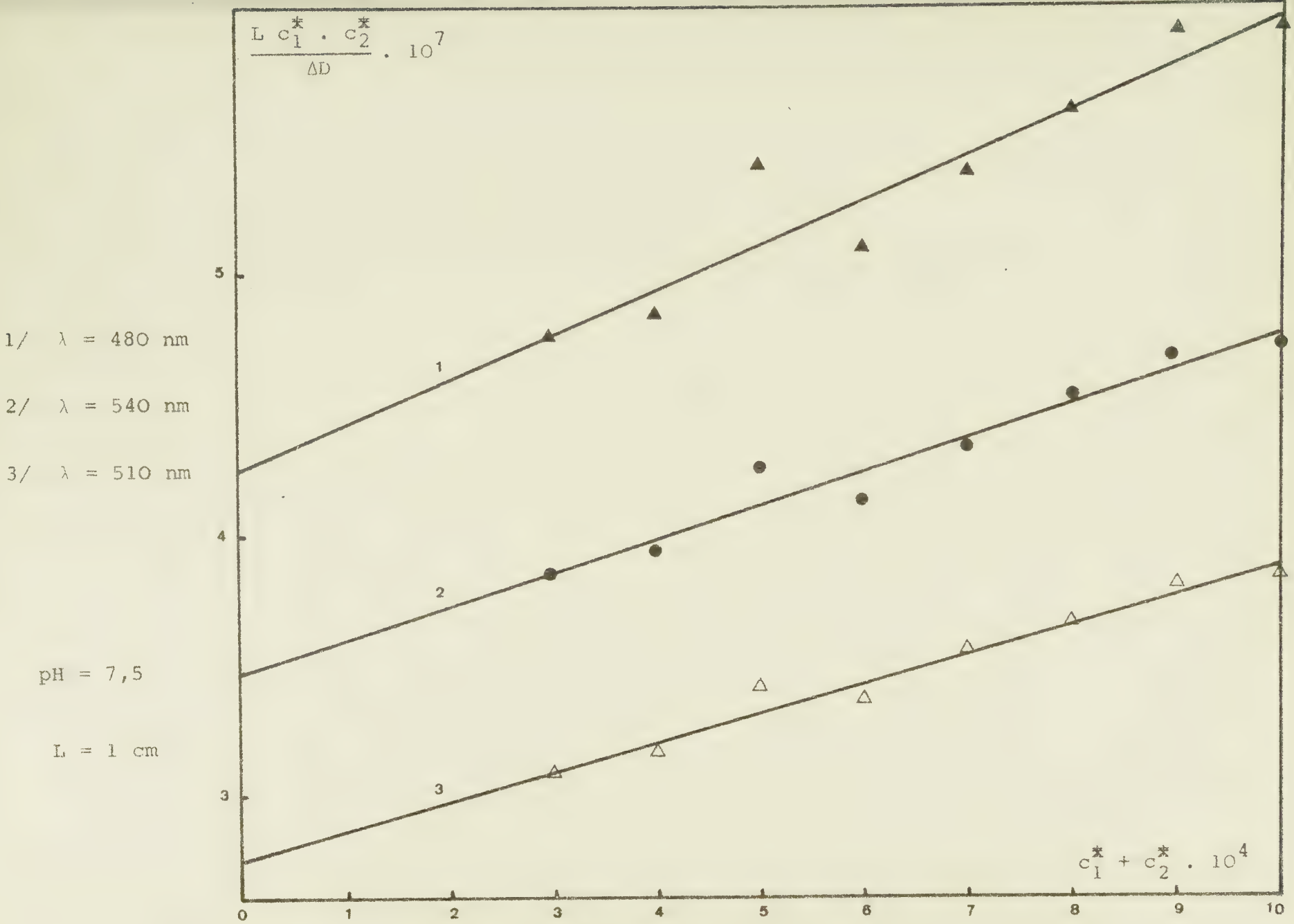


Figure 49 .- Courbes $\frac{L\ c_1^* \cdot c_2^*}{\Delta D} = f\ (c_1^* + c_2^*)$ pour la DH-1,8 An + $(CH_3COO)_2Cu$

C H A P I T R E VIII

PARTIE EXPERIMENTALE

I - PRODUITS .-

- La DH-1,2 An est un produit FLUKA purifié par sublimation. F = 286-287°.

- La DH-1,4 An est un produit TOUZART et MATIGNON purifié par recristallisation dans l'éthanol. F = 201-202°.

- La DH-1,5 An est un produit EASTMAN purifié par sublimation. F = 281-282°.

- La DH-1,8 An est un produit EASTMAN purifié par recristallisation dans l'éthanol. F = 195-196°.

- La DH-2,6 An est un produit LIGHT purifié par recristallisation dans l'éthanol. F > 330°.

- Les acides et les sels minéraux courants sont, soit des produits PROLABO R.P., soit des produits MERCK pour analyse, soit des produits RAL "pour détermination des pH".

- Les solvants courants ont été distillés avant l'emploi.

- Le DMSO, en provenance de la S.N.P.A., a été distillé deux fois sur charbon activé (114), après avoir séjourné pendant plusieurs jours sur chaux vive, (E_{2mm}=46-47°). Sa teneur en eau mesurée par la méthode de FISCHER est 0,0016% en poids et sa conductivité de l'ordre de $10^{-7}\Omega^{-1}cm^{-1}$.

- La n-butylamine est un produit TOUZART et MATIGNON distillé avant l'emploi.

- La diphényl-guanidine est un produit FLUKA "purum" recristallisé dans le toluène.

- La pipéridine est un produit FLUKA "puriss.p.a." distillé avant l'emploi.

- Le dioxanne est un produit PROLABO "pur" qui a été distillé sur sodium après avoir séjourné sur de la soude en pastilles pendant 24 H. Ses zones de grande absorption sont 3100-2600 cm^{-1} et 1520-820 cm^{-1}.

- Le tétrachlorure est un produit CARLO ERBA "pour spectrophotométrie" et le tétrachloréthylène un produit MERCK "pour spectroscopie".

- L'acide m-nitrobenzoïque est un produit CARLO ERBA R.P.

- Le m-nitrobenzoate de potassium a été préparé par nous en milieu méthanolique en neutralisant exactement une quantité d'acide par du méthoxyde de potassium. La solution alcaline est préparée par action du métal sur le méthanol sous courant d'azote. Elle est dosée par HCl, après dilution de la prise d'essai par l'eau, en présence de rouge de méthyle. Le sel obtenu après recristallisation dans le mélange méthanol-toluène (30%) et séchage sous vide est dosé potentiométriquement dans le mélange eau-méthanol à 95% en volume par une solution de HCl 0,05M dans le même solvant. Le résultat obtenu correspond bien au sel anhydre.

- L'acétate de cuivre monohydraté après recristallisation dans l'eau est transformé en sel anhydre par distillation azéotropique avec du toluène (115). Le dosage du cuivre dans le produit obtenu correspond bien à la teneur du sel anhydre.

II - APPAREILS .-

Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre RADIOMETER 4 équipé d'une électrode de verre RADIOMETER du type B et d'une électrode au calomel et KCl saturé TACUSSEL; la solution était maintenue à température constante par circulation de l'eau d'un thermostat dans l'enveloppe de la cuve de mesure.

Pour les mesures par points les densités optiques ont été mesurées avec un spectrophotomètre CF 4 OPTICA équipé d'un système de thermo-régulation des cuves de mesure.

Les spectres d'absorption UV et visible ont été enregistrés sur un spectrophotomètre CARY 15.

Les spectres infrarouge ont été réalisés sur un spectrographe LEITZ à double faisceau, équipé d'un prisme en chlorure de sodium pour l'étude des carbonyles et d'un réseau pour l'étude des hydroxydes.

Les mesures de conductivité ont été effectuées sur un conductomètre TACUSSEL type CD 7.

III - TECHNIQUES UTILISEES .-

1°) Détermination des constantes de dissociation dans l'eau :

Les pH des solutions alcalines ont été mesurés à l'abri de l'air, sous atmosphère d'azote.

Avec chaque produit, nous avons réalisé une solution de réserve dans un solvant miscible à l'eau. Pour chaque mesure, nous avons prélevé exactement un volume v de cette solution que nous avons dilué à 100 cm^3 à l'aide du mélange tampon correspondant au pH désiré et nous avons mesuré le pH de la solution ainsi réalisée, puis sa densité optique, en prenant le mélange tampon comme référence. La petite quantité de solvant qui était présente dans la solution avait une influence négligeable sur la dissociation et, d'autre part, les mesures de densité optique étant réalisées à des longueurs d'ondes visibles où le solvant n'absorbait pas, sa présence n'avait aucune influence sur D.

Pour certains produits, leur faible solubilité aux pH acides nous a interdit les mesures de densité optique à ces pH, même aux faibles concentrations employées. Nous avons donc dû opérer à des concentrations $\frac{c}{n}$ et revenir à c en utilisant la loi de BEER. Cette loi est applicable, puisque le produit n'est pas dissocié aux pH considérés. Parfois même, nous avons dû ajouter une quantité notable d'éthanol pour avoir une solubilité permettant les mesures. Le produit n'étant pas dissocié, la présence du solvant n'a aucune influence sur D.

DH-1,2 An

Solution de réserve ≃ 5.10^{-3}M dans le dioxanne

$v = 1\ cm^3$

$c \simeq 5.10^{-5}$M

cuve L = 2 cm

Mélanges tampons utilisés :

KH_2PO_4 0,066M + Na_2HPO_4 0,066M (L17).

Glycine 0,1M + NaCl 0,1M + NaOH 0,1M.

D_1 a été déterminé par mesure pour $c \simeq 1,25.10^{-5}$ et application de la loi de BEER.

Nous avons utilisé 19 points de la branche descendante de la courbe $D_{470\ nm} = f(pH)$ et 10 points de la branche descendante de la courbe $D_{490\ nm} = f(pH)$ pour le calcul des pK_A.

DH-1,4 An

Solution de réserve ≃ $2,5.10^{-3}$M dans le dioxanne

$v = 0,5\ cm^3$

$c \simeq 1,25.10^{-5}$M

cuve L = 4 cm

Mélanges tampons utilisés :

KH_2PO_4 0,066M + Na_2HPO_4 0,066M

Borax 0,01M + NaOH 0,1M

Nous avons utilisé 5 points de la branche descendante de la courbe C=f(pH) pour le calcul des pK_A.

DH-1,5 An

Solution de réserve ≃ $1,80.10^{-3}$M dans le mélange dioxanne 50%, éthanol 50% (en volume).

$v = 0,5\ cm^3$

$c \simeq 9.10^{-6}$M

cuve L = 2 cm

Mélanges tampons utilisés :

KH_2PO_4 0,066M + Na_2HPO_4 0,066M

Borax 0,01M + NaOH 0,1M

Nous avons utilisé 6 points de la branche ascendante de la courbe C=f(pH) pour le calcul des pK_A.

DH-1,8 An

Solution de réserve ≃ $2,5.10^{-3}$M dans le dioxanne

$v = 0,5\ cm^3$

$c \simeq 1,25.10^{-5}$M

cuve L = 4 cm

Mélanges tampons utilisés :

Borax 0,01M + NaOH 0,1M.

Le palier C_1 a été déterminé en utilisant une solution ≃ 0,1 N de HCl dans le mélange : eau 80%, éthanol 20% (en volume). Pour déterminer C_3, nous avons utilisé des solutions de soude.

Pour les pH < 9 nous n'avons pas pu faire de mesure en milieu aqueux, car le produit est pratiquement insoluble.

Nous avons utilisé 5 points de la branche ascendante de la courbe C = f(pH) pour le calcul des pK_A.

DH - 2,6 An

Solution de réserve ≃ $2,5.10^{-3}$M dans le dioxanne.

v = 2 cm^3

c ≃ 5.10^{-5}M

cuve L = 4 cm

Mélanges tampons utilisés :

KH_2PO_4 0,2M + Na_2HPO_4 0,066M

Borax 0,01M + NaOH 0,1M

Le palier C_1 a été déterminé en utilisant une solution ≃ 0,1 N de HCl dans le mélange : eau 80%, éthanol 20% (en volume).

Nous avons utilisé 7 points de la branche ascendante de la courbe C = f(pH) pour le calcul des pK_A.

2°) Détermination des constantes de dissociation dans le DMSO :

La solution de HCl a été préparée en dissolvant dans du DMSO de l'acide chlorhydrique gazeux sec. On dose la solution obtenue par la soude, après dilution de la prise d'essai par l'eau, en présence de rouge de méthyle. Cette solution est ensuite diluée de façon à avoir une concentration ≃ 0,05M. Le titre exact est déterminé par dosage.

Les solutions d'amine sont réalisées par pesées du réactif et le titre est déterminé par dosage en retour par la soude en présence de rouge de méthyle.

On place dans une fiole jaugée de 25 ml : v ml de solution de réserve de DH-n,n'An, 5 ml de la solution de HCl, v'ml de la solution d'amine et on complète avec du DMSO.

DH-1,2 An

Solution de réserve 1.10^{-3}M

v = 3 ml

c = $1,2.10^{-4}$M

cuve L = 1 cm

Solution de diphényl-guanidine $2,48.10^{-1}$M
et solution de pipéridine $4,84.10^{-2}$M.

DH-1,4 An

Solution de réserve 1.10^{-3}M

v = 2 ml

c = 8.10^{-5}M

cuve L = 1 cm

Solution de n-butylamine $2,5.10^{-1}$M.

DH-1,5 An

Solution de réserve 5.10^{-4}M

v = 5 ml

c = 1.10^{-4}M

cuve L = 1 cm

Solution de n-butylamine $2,4.10^{-1}$M.

DH-1,8 An

Solution de réserve 1.10^{-3}M

v = 2 ml

c = 8.10^{-5}M

cuve L = 1 cm

Solution de n-butylamine $4,9.10^{-2}$M.

DH-2,6 An

Solution de réserve 1.10^{-3}M

v = 5 ml

c = 2.10^{-4}M

cuve L = 1 cm

Solution de n-butylamine $4,44.10^{-2}$M et $2,39.10^{-1}$M.

3°) Solubilités dans le DMSO :

On agite pendant 24 heures du DMSO en présence de DH-n,n'An solide dans un récipient étanche placé dans une enceinte thermorégulée. On détermine la teneur en quinone de la phase liquide par spectrophotométrie d'absorption dans le visible, en milieu acide, après étalonnage.

4°) Etude infrarouge :

L'épaisseur des cellules était de 0,2 mm pour les solutions dans le dioxanne et 1 cm pour les solutions dans le tétrachlorure et le tétrachloréthylène. Les mesures ont été effectuées avec une cellule de compensation, pleine de solvant pur, placée sur le deuxième faisceau. Les solutions étaient saturées en produit afin d'utiliser au maximum la solubilité.

5°) Etude des chélates cuivriques :

Le dosage du cuivre dans les chélates solides a été réalisé de la façon suivante :

On minéralise la substance par ébullition pendant plusieurs heures avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique concentrés, ensuite on dose le cuivre par complexométrie suivant la méthode préconisée par MERCK à l'aide du TITRIPLEX III (sel disodique de l'acide éthylènediamine tétracétique) en présence de Murexid comme indicateur.

REMARQUE .- Toutes les mesures ont été effectuées à 25°C.

C O N C L U S I O N

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

Ce travail nous a permis d'apporter quelques précisions sur la structure de cinq dihydroxyanthraquinones-9,10 en solution.

Les diverses études que nous avons faites permettent d'énoncer la conclusion suivante : les DH-n,n'An qui possèdent des hydroxyles en α sont, en solution comme à l'état solide et à l'état vapeur, le siège de liaisons hydrogène fortes entre ces groupements et les carbonyles. Ces chélations ne sont pas toutes détruites par le dioxanne et le DMSO; mais il est vraisemblable qu'une chélation par molécule est détruite par le DMSO comme en témoigne la plus grande solvatation des molécules dans ce solvant.

Dans la DH-1,2 An, en solution dans l'eau, l'hydroxyle β semble lié par liaison hydrogène à l'oxygène de l'hydroxyle α voisin. Cette liaison n'existe ni à l'état vapeur ni à l'état solide, comme le montrent les études infrarouge et radiocristallographiques, et elle ne résiste pas à l'action de solvants donneurs d'électrons tels que le dioxanne et le DMSO. Cela n'a rien de surprenant car, nous l'avons vu, cette liaison ne peut pas être très solide.

Lors du passage de l'eau au DMSO comme solvant, le comportement des DH-n,n'An permet de les classer en trois groupes :

- Les DH-1,2 An et DH-1,4 An. Nous constatons pour ces produits une différence importante dans la solvatation des molécules et une faible différence dans la solvatation des anions.

- Les DH-1,5 An et DH-1,8 An. Nous notons pour ces produits une différence plus faible dans la solvatation des molécules et une différence plus grande dans la solvatation des anions.

- Enfin la DH-2,6 An pour laquelle nous remarquons une différence importante dans la solvatation et des molécules et des anions.

Le premier groupe est constitué par les DH-n,n'An possédant deux hydroxyles sur le même noyau donc avec un hydroxyle ayant une grande acidité intrinsèque dans le cas de la molécule et une grande délocalisation de la charge négative dans le cas de l'anion.

Dans les DH-n,n'An du second groupe, il y a un hydroxyle sur chaque noyau, donc l'hydroxyle a une acidité intrinsèque plus faible que dans le groupe précédent et la délocalisation de la charge négative dans l'anion peut être moins grande.

La DH-2,6 An possède deux hydroxyles susceptibles de donner des liaisons hydrogène avec le DMSO et son anion a une charge localisée.

L'étude des constantes de stabilité des chélates métalliques montre que la DH-1,4 An a un comportement vis-à-vis du cuivre différent de celui des DH-1,5 An et DH-1,8 An.

Toutes les études réalisées nous permettent donc de préférer les formules du type A pour la représentation des dihydroxyanthraquinones-9,10 en solution. Les propriétés de la DH-1,8 An ne sont pas toutes expliquées par une telle formule, c'est le cas, en particulier, de son spectre I.R.

B I B L I O G R A P H I E

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

(1) J.P.MOREL
Thèse Doctorat ès-Sciences physiques, Clermont-Ferrand, 1969.

(2) A.COHEN
Diplôme d'Etudes Supérieures, Rabat (Maroc), Juin 1962.

(3) H.RAUDNITZ
Ber., 1929, 62B, 509.

(4) K.ZAHN et P.OCHWAT
Ann. Chem., 1928, 462, 72.

(5) C.DUFRAISSE, L.VELLUZ et Mme L.VELLUZ
Bull. Soc. chim., 1947, 1037.

(6) A.ETIENNE et R.HEYMES
Bull. Soc. chim., 1947, 1038.

(7) A.GREEN
J.chem.Soc., 1926, 1430.

(8) A.GREEN
J.chem.Soc., 1927, 2384.

(9) J.T.DENISON et J.B.RAMSEY
J.amer.chem.Soc., 1955, 77, 2615.

(10) W.R.GILKERSON
J.chem.Phys., 1956, 25, 1199.

(11) F.MADAULE-AUBRY
Bull. Soc. chim., 1966, 1456.

(12) G.J.JANZ et S.S.DANYLUK
Chem. Rev., 1960, 60, 209.

(13) A.J.PARKER
Quart. Rev., 1962, 16, 163.

(14) A.J.PARKER
Chem. Rev., 1969, 69, 1.

(15) E.WICKE, M.EIGEN et Th.ACKERMANN
Z.phys.Chem. N.F., 1954, 1, 340.

(16) Th.ACKERMANN
Discuss. Faraday Soc., 1957, 24, 180.

(17) M.MANDEL
Nature, 1955, 176, 792.

(18) M.MANDEL
Anal. chim. Acta, 1956, 15, 301.

(19) M.MANDEL
Ind. chim. belge, 1958, 23, 721.

(20) E.GRUNWALD, F.BAUGHMAN et G.KOHNSTAM
J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 5801.

(21) V.A.PLESKOV
Usp.Khim., 1947, 16, 254.

(22) N.A.IZMAÏLOV
Zh.fiz.Khim., 1960, 34, 2414.

(23) A.J.PARKER
J.chem.Soc., 1966, A, 220.

(24) A.J.PARKER
J.amer.chem.Soc., 1968, 90, 3313.

(25) I.M.KOLTHOFF, S.BRUCKENSTEIN et M.K.CHANTOONI,Jr
J.amer.chem.Soc., 1961, 83, 3927.

(26) I.M.KOLTHOFF et M.K.CHANTOONI,Jr
J.amer.chem.Soc., 1963, 85, 2195.

(27) I.M.KOLTHOFF et M.K.CHANTOONI,Jr
J.amer.chem.Soc., 1965, 87, 1004.

(28) I.M.KOLTHOFF et M.K.CHANTOONI,Jr
J.amer.chem.Soc., 1965, 87, 4428.

(29) I.M.KOLTHOFF et M.K.CHANTOONI,Jr
J.phys.Chem., 1966, 70, 856.

(30) I.M.KOLTHOFF, M.K.CHANTOONI,Jr et S.BHOWMIK
J.amer.chem.Soc.,1966, 38, 5430.

(31) I.M.KOLTHOFF, M.K.CHANTOONI,Jr et S.BHOWMIK
J.amer.chem.Soc., 1968, 90, 23.

(32) J.F.COETZEE et I.M.KOLTHOFF
J.amer.chem.Soc., 1957, 79, 6110.

(33) J.F.COETZEE et G.R.PADMANABHAN
J.amer.chem.Soc., 1965, 87, 5005.

(34) J.F.COETZEE et G.R.PADMANABHAN
J.phys.Chem., 1965, 69, 3193.

(35) J.F.COETZEE et G.CUNNINGHAM
J.amer.chem.Soc., 1965, 87, 2534.

(36) J.JUILLARD
Thèse Doctorat ès Sciences physiques, Clermont-Ferrand, 1968.

(37) T.JASINSKI et Z.PAWLAK
Zeszyty Naukowe Wyzszej Szkoly Pedagogicznej w Gdansku,
Mat., Fiz., Chem., 1966, 6, 59.

(38) I.M.KOLTHOFF et M.K.CHANTOONI
J.phys.Chem., 1962, 66, 1675.

(39) B.J.THAMER et A.F.VOIGT
J.phys.Chem., 1952, 56, 225.

(40) I.B.DOUGLASS
J.amer.chem.Soc., 1946, 68, 1072.

(41) H.R.SCHLÄFER et W.SCHAFFERNICHT
Angew.Chem., 1960, 72, 618.

(42) F.A.COTTON et R.FRANCIS
J.amer.chem.Soc., 1960, 82, 2986.

(43) M.LE DEMEZET
Thèse Doctorat ès Sciences physiques, Brest, 1970.

(44) R.G.PEARSON
J.amer.chem.Soc., 1963, 85, 3533.

(45) D.MARTIN, A.WEISSE et H.J.NICLAS
Angew.Chem.internat édit., 1967, 6, 318.

(46) T.CAIRNS, G.EGLINTON et D.T.GIBSON
Spectrochim. Acta, 1964, 20, 31.

(47) C.AGAMI
Bull.Soc.chim., 1965, 1021.

(48) J.N.BUTLER
J.electroanal.Chem., 1967, 14, 89.

(49) P.G.SEARS, G.R.LESTER et L.R.DAWSON
J.phys.Chem., 1955, 60, 1433.

(50) C.D.RITCHIE et R.E.USCHOLD
J.amer.chem.Soc., 1967, 89, 1721.

(51) E.C.STEINER, J.D.STARKEY, J.M.TRALMER et R.O.TRUCKS
Amer.chem.Soc.Div.Petrol.chem.Prepints, 1967, C.11,12.

(52) R.STEWART et J.R.JONES
J.amer.chem.Soc., 1967, 89, 5069.

(53) T.B.REDDY
Thèse, Minnesota, U.S.A., 1960.

(54) I.M.KOLTHOFF et T.B.REDDY
Inorg.chem., 1962, 2, 189.

(55) C.D.RITCHIE et R.E.USCHOLD
J.amer.chem.Soc., 1967, 89, 2752.

(56) C.D.RITCHIE et R.E.USCHOLD
J.amer.chem.Soc., 1968, 90, 2821.

(57) T.JASINSKI et K.STEFANIUK
Chem.Anal., 1965, 10, 211.

(58) T.Jasinski et E.KWIATKOWSKI
Zeszyty Naukowe Wyzszej Szkoly Pedagogicznej w Gdansku
Mat.,Fiz.,Chem., 1968, 8, 101.

(59) T.JASINSKI et E.KWIATKOWSKI
Zeszyty Naukowe Wyzszej Szkoly Pedagogicznej w Gdansku, Mat., Fiz., Chem., 1968, 8, 107.

(60) T.JASINSKI et E.KWIATKOWSKI
Zeszyty Naukowe Wyzszej Szkoly Pedagogicznej w Gdansku, Mat., Fiz., Chem., 1968, 8, 111.

(61) C.JAMBON
Thèse, Lyon, 1968.

(62) E.C.STEINER et J.M.GILBERT
J.amer.chem.Soc., 1963, 85, 3054.

(63) E.C.STEINER et J.M.GILBERT
J.amer.chem.Soc., 1965, 87, 382.

(64) E.C.STEINER et J.D.STARKEY
J.amer.chem.Soc., 1967, 89, 2751.

(65) R.STEWART et J.P.O'DONNELL
Canad.J.Chem., 1964, 42, 1681.

(66) D.DOLMAN et R.STEWART
Canad.J.Chem., 1967, 45, 911.

(67) K.BOWDEN et A.F.COCKERILL
Chem.Comm., 1967, 989.

(68) K.BOWDEN, A.BUCKLEY et R.STEWART
J.amer.chem.Soc., 1966, 88, 947.

(69) I.M.KOLTHOFF et M.K.CHANTOONI,Jr
J.amer.chem.Soc., 1968, 90, 5961.

(70) E.J.COREY et M.CHAYKOVSKY
J.amer.chem.Soc., 1965, 87, 1345.

(71) R.ARNAUD
Thèse Doctorat ès-Sciences physiques, Clermont-Ferrand, 1970.

(72) H.SCHENKEL
Experientia, 1948, 4, 383.

(73) P.RUMPF
Bull.Soc.chim., 1948, 15, 211.

(74) G.F.HÜTTIG
Z.phys.Chem., 1914, 87, 129

(75) G.F.HÜTTIG
Z.phys.Chem., 1914, 88, 172.

(76) W.D.TREADWELL et G.SCHWARZENBACH
Helv.chim.Acta, 1928, 11, 386.

(77) H.KIDO,W.CONARD-FERNELIUS and C.G.HAAS Jr
Anal.chim.Acta, 1960, 23, 116.

(78) H.D.KIVLIGHN
Ph.D.Thèse, The Pennsylvania-State University, 1958.

(79) H.GILLET et J.C.PARIAUD
Bull.Soc.chim., 1966, 2624.

(80) P.SAUMAGNE
Thèse, Bordeaux, 1961.

(81) O.TANAKA
Chem.pharm.Bull., Tokyo, 1958, 6, 18.

(82) D.N.SHIGORIN
Izvest.Akad.Nauk S.S.S.R., Ser.fiz., 1954, 18, 723.

(83) D.N.SHIGORIN et N.S.DOKUNIKHIN
Zh.fiz.Khim., 1955, 29, 1958.

(84) D.HADZI
Arh.Kem., 1953, 25, 33.

(85) H.BLOOM, L.H.BRIGGS et B.CLEVERLEY
J.chem.Soc., 1959, 178.

(86) M.St.C.FLETT
J.chem.Soc., 1948, 1441.

(87) H.HOYER
Ber., 1956, 89, 146.

(88) D.HADZI et N.SHEPPARD
Trans.Faraday Soc., 1954, 50, 911.

(89) G.D.BARUAH et R.S.SINGH
Current Sci., 1967, 36, 503.

(90) U.LIDDEL
Ann. N.Y. Acad.Sci., 1957, 69, 70.

(91) H.BROCKMANN et B.FRANCK
Naturwissenschaften, 1955, 42, 45

(92) J.GUILHEM
Bull.Soc.chim., 1967, 1656.

(93) J.GUILHEM
Bull.Soc.chim., 1967, 1666.

(94) A.PRAKASH
Z.Kristallogr., 1965, 122, 272.

(95) K.LONSDALE et coll.
Acta crystallogr., 1966, 20, 1.

(96) C.J.P.SPRUIT
Rec.Trav.chim., Pays-Bas, 1949, 68, 309

(97) H.HARTMANN et E.LORENZ
Z.Naturforsch., 1952, 7a, 360.

(98) B.POQUET
Thèse de troisième cycle, Bordeaux, 1958.

(99) S.NAGAKURA et A.KUBOYAMA
J.amer.chem.Soc., 1954, 76, 1003.

(100) J.W.SIDMAN
J.amer.chem.Soc., 1956, 78, 4567.

(101) C.LEIBOVICI et J.DESCHAMPS
Theoret.chim.Acta, 1966, 4, 321.

(102) E.A.BRAUDE
J.chem.Soc., 1945, 490.

(103) E.RAZAFINDRAKOTO et S.BESNAINOU
Theoret.chim.Acta, 1967, 7, 321.

(104) H.LABHART
Helv.chim.Acta, 1957, 40, 1410.

(105) A.MANGINI et R.STRATTA
Gazz.chim.ital., 1931, 61, 820.

(106) A.MANGINI et R.STRATTA
Gazz.chim.ital., 1932, 62, 686.

(107) G.FLUMIANI et V.BAJIC
Monatsh.Chem., 1938, 71, 293.

(108) G.FLUMIANI et V.BAJIC
Monatsh.Chem., 1939, 72, 368.

(109) G.FLUMIANI et V.BAJIC
Monatsh.Chem., 1942, 74, 92.

(110) P.JOB
Ann.Chim., 1928, 9, 113.

(111) V.GUTMANN
Coordin.Chem.Rev., 1967, 2, 239.

(112) F.A.COTTON et R.FRANCIS
J.amer.chem.Soc., 1960, 82, 2986.

(113) H.GILLET
C.R.Acad.Sci., 1968, 266, 683.

(114) R.PHILIPPE et J.C.MERLIN
Bull.Soc.chim., 1968, 4713.

(115) J.GAUTHIER
Thèse, Paris, 1958.

OUVRAGES CONSULTES OU CITES EN REFERENCE

(L1) F.J.WELCHER
"Organic-analytical reagents"
D.van Nostrand company Inc., New York, 1948, T.4.

(L2) G.CHARLOT et B.TREMILLON
"Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus"
Gauthier-Villars, Paris, 1963.

(L3) E.J.KING
"Acid-Base Equilibria"
Pergamon Press, Oxford, 1965.

(L4) J.J.LAGOWSKI
"The chemistry of non-aqueous solvants"
Academic Press, New York et London, 1966, T.1, ch.II, III, IV.

(L5) R.W.GURNEY
"Ionic Processes in solution"
Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New York, 1953.

(L6) S.GLASSTONE
"Introduction to Electrochemistry"
D.van Nostrand Company Inc., New York, 1942, ch. V.

(L7) G.KORTUM, W.VOGEL et K.ANDRUSSOV
"Dissociation constants of organic acids in aqueous solutions"
Butterworths Scientific Publications, London, 1961.

(L8) L.PAULING
"La nature de la liaison chimique et la structure des molécules et des cristaux"
Presses Universitaires de France, Paris, 1949, ch.IX.

(L9) G.C.PIMENTEL et A.L.Mc CLELLAN
"The Hydrogen Bond"
W.H.Freeman and Company, San Francisco, 1960.

(L10) L.J.BELLAMY
"The infrared spectra of complex molecules"
Methven and Co Ltd, London, 1956.

(L11) C.N.R. RAO
"Chemical applications of infrared spectroscopy"
Academic Press, New York and London, 1963.

(L12) B.PULLMAN et A.PULLMAN
"Les théories électroniques de la chimie organique"
Masson et Cie, Paris, 1952.

(L13) F.J.C.ROSSOTTI et H.ROSSOTTI
"The determination of stability constants"
Mc Graw-Hill Book Company Inc., New York, Toronto,
London, 1961, ch. 13.

(L14) C.N.R. RAO
"Ultraviolet and visible, spectroscopy, chemical applications"
Butterworths, London, 1967.

(L15) H.H.JAFFE et M.ORCHIN
"Theory and applications of ultraviolet spectroscopy"
John Wiley and Sons, Inc., New York, 1962.

(L16) A.WEISSBERGER
"Technique of organic chemistry" vol.IX
"Chemical applications of spectroscopy"
Interscience publishers, Inc., New York, 1956.

(L17) H.JORGENSEN
"Théorie, mesure et application du pH"
Dunod, Paris, 1950.

(L18) R.A.ROBINSON et R.H.STOKES
"Electrolyte solutions"
Butterworths Scientific Publications, London, 1959.

(L19) R.G.BATES
"Determination of pH-Theory and Practice"
John Wiley and Sons, New York, 1964.

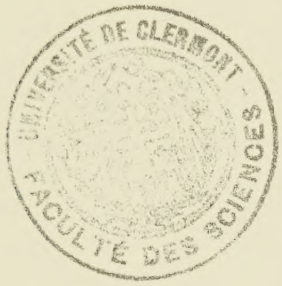
Série : DI

N° : 52

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

(Décret n° 67-750 du 29 aout 1967)

Clermont-Ferrand, le 10 novembre 1970



Le Doyen,

R. KOHLMULLER.